



Efecto Mössbauer en complejos inorgánicos de hierro

Frank, Enrique

1966

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

www.digital.bl.fcen.uba.ar

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

EFECTO MÖSSBAUER
EN
COMPLEJOS INORGANICOS DE HIERRO

Enrique Frank

Tesis presentada para optar
al grado de Doctor de la U-
niversidad de Buenos Aires.

Director del Trabajo: Dr. Carlos R. Abeledo

1966

INDICE

I.	INTRODUCCION	
	1.1. Propósito general del trabajo	4
	1.2. Teorías de unión química	7
	1.3. Efecto Mössbauer	17
II.	NITROSIL BIS DITIOCARBAMATOS DE HIERRO (II)	
	2.1. Estructura cristalográfica	41
	2.2. Estructura electrónica	42
	2.3. Espectroscopía de infrarrojo	50
	2.4. Resonancia paramagnética electrónica	54
	2.5. Efecto Mössbauer	56
III.	REDUCCION DEL ION NITROPRUSIATO	
	3.1. Generalidades	68
	3.2. Identificación del complejo	68
	3.3. Efecto Mössbauer	69
IV.	TRIS DITIOCARBAMATOS DE HIERRO (III)	
	4.1. Antecedentes	75
	4.2. Efecto Mössbauer	80
	4.3. Cálculo de la separación de los niveles 2T_2 y 6A_1	90
	4.4. Influencia del descenso de simetría	93
	4.5. Cálculo del gradiente de campo con el modelo de campo cristalino	94
V.	HALO BIS DITIOCARBAMATOS DE HIERRO (III)	
	5.1. Estructura cristalográfica	97
	5.2. Espectroscopía óptica	98
	5.3. Espectroscopía infrarroja	99
	5.4. Efecto Mössbauer	100

VI. CONCLUSIONES	103
VII. PARTE EXPERIMENTAL	
7.1. Preparación de los complejos	110
7.2. Análisis químico	115
7.3. Técnicas espectroscópicas clásicas	115
7.4. Efecto Mössbauer	116
APENDICE	119
BIBLIOGRAFIA	123

A MIS PADRES
A SUSANA

Este trabajo se realizó en el Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física y en las condiciones propicias para el diálogo y la investigación que contribuyó a crear el Dr. Rodolfo H. Busch.-

Quiero agradecer muy especialmente al Dr. Carlos R. Abeledo, director de tesis y amigo, su contribución a mi formación en el campo de la investigación.

Asimismo quiero dejar expresado mi reconocimiento por su colaboración a los integrantes del ex-grupo de Física Nuclear.

Mi gratitud a todos los que contribuyeron de una manera u otra a la realización del presente trabajo, en especial al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas que me distinguió con sus becas.

,

I. INTRODUCCION

1.1 Propósito general del trabajo

Dado que los sistemas atómicos y nucleares existen en estados cuánticos discretos, es posible estudiar su naturaleza por medio de radiación electromagnética, capaz de inducir transiciones entre distintos estados de esos sistemas. Las técnicas difieren según la frecuencia necesaria para hacer resonar el sistema y abarcan, entre muchos otros, métodos tan difundidos como la resonancia paramagnética de spin y la absorción óptica. (11,19,79)

Antes de 1958 se consideraba difícil realizar experimentos de resonancia nuclear mediante el empleo de rayos gamma emitidos por núcleos radiactivos, puesto que se debía compensar la variación de energía producida en el rayo gamma durante los procesos de emisión y absorción, y debida al retroceso de los núcleos. Esa variación de energía tiene como consecuencia desplazar la distribución de energía de los fotones emitidos respecto de la distribución de energía necesaria para excitar los núcleos del estado fundamental al excitado, impidiendo, como ya se ha dicho, la resonancia. En aquella fecha R. Mössbauer descubrió (118) que si los núcleos, en los cuales se inducía la transición, estaban acoplados a una red -impidiendo su retroceso- una cierta fracción de transiciones nucleares tenía lugar sin transferencia de energía de o hacia ella.

Desde aquel momento se comenzó a emplear la espectroscopía de rayos gamma sin retroceso, "Efecto Mössbauer" (E.M.), en numerosos campos de la física y de la química. Su utilidad fundamental estriba en que permite estudiar las distintas interacciones que modifican la energía de la transición nuclear, a saber: 1) un corrimiento en el valor de la energía de la transición, corrimiento isomérico ("isomer shift"), debido a la interacción entre el núcleo y los electrones extranucleares; 2) una interacción, que produce un desdoble-

miento de niveles, entre el momento cuadrupolar del núcleo y el gradiente de campo eléctrico; 3) una interacción entre el dipolo magnético nuclear y el campo magnético, tal que rompe la degeneración, de orden $(2I+1)$ de los niveles nucleares, donde I es el spin nuclear.

El número de trabajos publicados desde el descubrimiento de Mössbauer hasta el presente ha ido en constante aumento, especialmente los trabajos de índole química, que utilizan el hecho ^{de} que este tipo de espectroscopía puede dar una información sobre la densidad electrónica total y sobre el gradiente de campo eléctrico en el núcleo resonante, lo que permite obtener información valiosa sobre las funciones de onda de los electrones del átomo al que pertenece el citado núcleo resonante. En particular se obtienen datos sobre el tipo de unión en compuestos de coordinación.

El efecto Mössbauer no es la única herramienta que puede suministrar aquellas informaciones. Por ejemplo, es posible encontrar un corrimiento isotópico, debido a la interacción núcleo-electrón, en los espectros ópticos (116 b) pero usualmente no se lo detecta con facilidad. La interacción cuadrupolar, por el otro lado, es detectada también en la resonancia cuadrupolar nuclear (19). El efecto Mössbauer es de utilidad pues, entre otras muchas características, permite estudiar ambas interacciones simultáneamente. Es posible entonces estudiar por medio de este tipo de espectroscopía la mayor o menor densidad electrónica en el núcleo y su mayor o menor grado de delocalización; en otras palabras, estados de oxidación y efectos de covalencia.

Se busca en este trabajo ver si el efecto Mössbauer es suficientemente sensible como para detectar pequeñas modificaciones estructurales en complejos químicos. A tal fin se debió buscar algún tipo de molécula en la cual se pudieran introducir esas modificaciones. Además se emplearon complejos de hierro, pues este elemento produce un efecto relativamente intenso, en comparación con otros (158).

Con la finalidad ya enunciada se eligieron los nitrosil-bis ditiocarbamatos de Fe(II), $[(R_2NCS_2)_2 Fe NO]$, donde R es metilo, etilo, isopropilo y fenilo. Además la presencia del grupo NO permitía un estudio paralelo por medio de la espectroscopía de infrarrojo pues la frecuencia de estiramiento de aquel grupo es muy sensible al tipo de unión(107).

Se prosiguió el estudio con un sistema cuya estructura electrónica es muy similar a los complejos anteriores, el ión nitroprusiato, $[Fe(CN)_5 NO]^-$ y que puede ser reducido químicamente, permitiendo el estudio de los espectros de ambos sistemas. El producto de reducción del $[Fe(CN)_5 NO]^-$, que es inestable, fué obtenido en solución, la que fué congelada para hacer efecto Mössbauer, permitiendo verificar que es posible trabajar en estas condiciones.

Durante la realización de estos trabajos surgió el interés de estudiar los tris ditiocarbamatos de Fe(III), $[(R_2NCS_2)_3 Fe]$ para los cuales White et.al.(161) habían postulado un interesante equilibrio entre formas con estados fundamentales electrónicos de distinta multiplicidad. Este equilibrio se supuso, como se verá más adelante, debía afectar la interacción cuadrupolar, de modo que se pensó en correlacionar la citada propiedad con las propiedades magnéticas de las sustancias. Esta parte del trabajo condujo, como se explicará luego, al estudio de los halo bis ditiocarbamatos de Fe(III), sustancias que presentan interesantes fenómenos electrónicos, vinculados a un spin total S de 3/2.

En la espectroscopía nuclear de radiación gamma, existen varios parámetros de interés, que se explicarán más adelante, junto a un breve resumen sobre ideas modernas acerca de la unión en complejos químicos. Luego se discutirán los sistemas estudiados, haciendo hincapié en : i) relacionar variaciones de efecto inductivo en los ligantes con parámetros que se miden en efecto Mössbauer y en otros tipos de espectroscopías convencionales; ii) rediscutir la importan-

cia del estado de oxidación en la determinación de los parámetros de efecto Mössbauer; iii) relacionar separaciones cuadrupolares con efectos de covalencia; iv) correlacionar separaciones cuadrupolares y estructuras electrónicas y simetría. En todos los casos se hará uso de otros métodos espectroscópicos ya clásicos para comparar la información que se obtiene de ellos con la que se obtiene de efecto Mössbauer y complementarla.

1.2. Teorías de unión química.

En las últimas décadas han tomado gran auge las teorías que tratan de explicar las propiedades físicas y químicas de los compuestos de coordinación, vinculadas con la presencia de capas incompletas de electrones d y f en los metales de transición. Una teoría completa debe explicar: estereoquímica, estabilidad de determinados estados de oxidación, propiedades espectroscópicas, magnetoquímicas, etc.

La primera de las teorías que se mencionarán es la de campo cristalino o teoría electrostática(44,121) que considera que el ión del metal de transición está sujeto a un campo electrostático, producido por las moléculas y iones que lo rodean, considerando en la generalidad de los casos solo los primeros vecinos. Se trata de un potencial de perturbación originado por las cargas negativas o los dipolos de aquellas moléculas o iones y que se denominan ligantes.

El potencial de perturbación tiene dos efectos fundamentales sobre los orbitales d :

- i) un efecto global sobre todos ellos, originalmente degenerados. Este efecto consiste en aumentar la energía de todos los niveles por igual y físicamente se puede visualizar como la desestabilización de los electrones del ión central por las cargas negativas que lo rodean y que hacen disminuir el potencial de ionización de aquellos electrones. Este efecto no rompe la degeneración de los orbitales d.
- ii) El segundo efecto depende de la distribución de los li-

gantes alrededor del átomo central y afecta en forma diferente las energías de los distintos orbitales, rompiendo en mayor o menor grado la degeneración.

Se ejemplificará el proceso para el caso de un complejo MX_6 octaédrico, con los ligantes en los puntos $(\pm a; 0; 0)$; $(0; \pm a; 0)$ y $(0; 0; \pm a)$ y el ión metálico en el origen del sistema de coordenadas cartesianas ortogonales. Es evidente que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ tienen una apreciable amplitud a lo largo de los ejes z y x e y respectivamente (Fig. 1.2.1.) por lo que la energía de un electrón en esos orbitales es sustancialmente mayor que la energía promedio. Por el contrario un electrón en los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} tiene energía menor que el promedio pues estos orbitales evitan la zona de mayor densidad de carga de los ligantes. Por la simetría del problema es evidente que estos tres últimos orbitales permanecen degenerados entre sí, mientras que con los dos primeros sucede lo mismo, como se puede comprender si se piensa que el orbital $d_{x^2-y^2}$ es una combinación lineal de los orbitales d_{x^2} y d_{y^2} (76). La fig. 1.2.2. resume lo dicho anteriormente. Posteriores descensos de la simetría del complejo, rompen aún más la degeneración.

En el caso de simetría octaédrica, grupo O_h según la teoría (48), es usual denominar los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} como t_{2g} y los restantes como e_g . La separación entre ambos niveles se llama Δ o $10 Dq$ (121). Los niveles t_{2g} están $2/5\Delta$ por debajo de la energía de los niveles sin perturbar y los e_g $3/5\Delta$ por encima. Esto se puede vislumbrar de la siguiente manera: supóngase que un catión con 10 electrones está en el centro de una esfera hueca cuyo radio es igual a la distancia internuclear $M-X$ y que una carga de 6 veces la carga de X está distribuida uniformemente sobre la esfera. En este ambiente esféricamente simétrico, los orbitales d siguen degenerados entre sí (punto i). La energía del sistema ión-esfera cargada tiene un valor definido que no varía si la carga en vez de

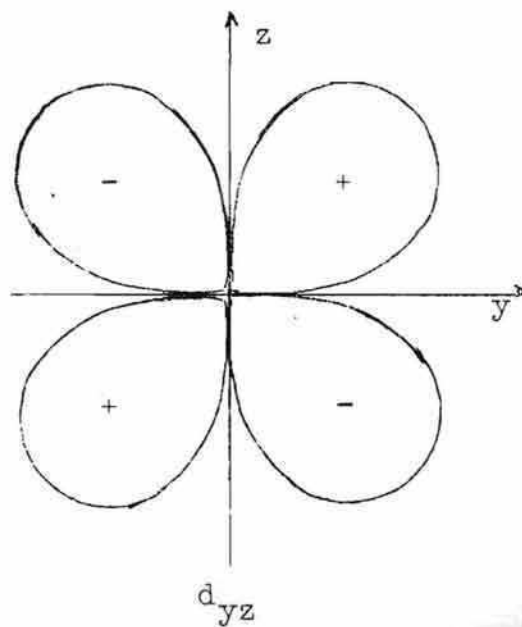
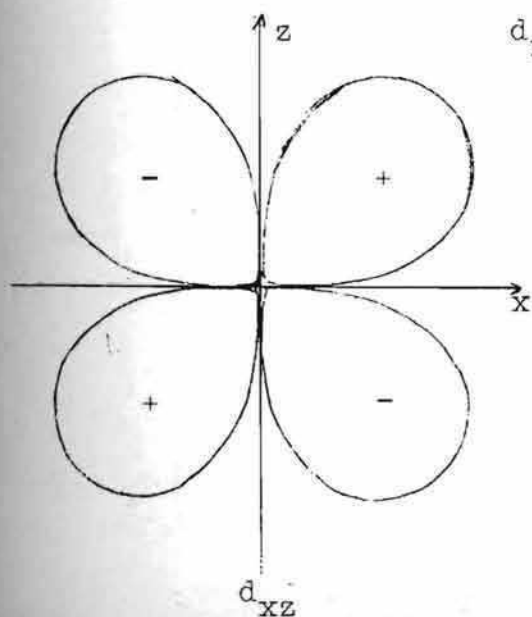
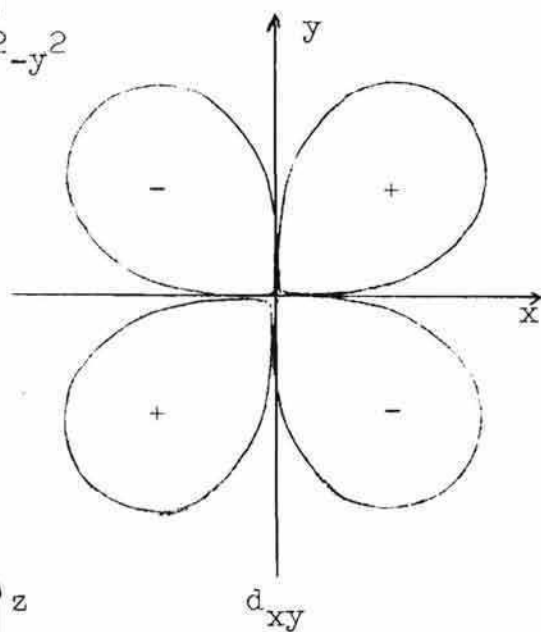
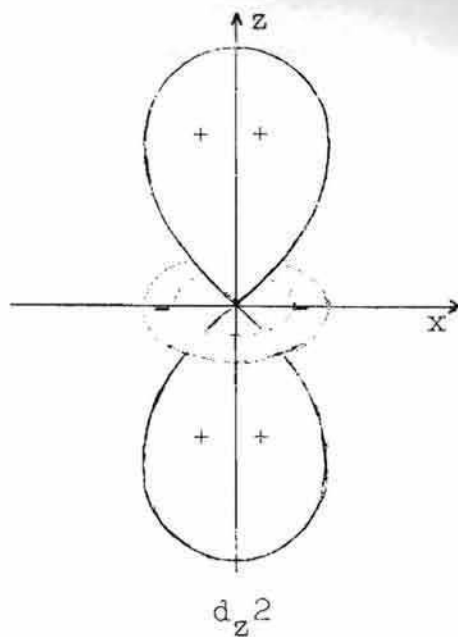
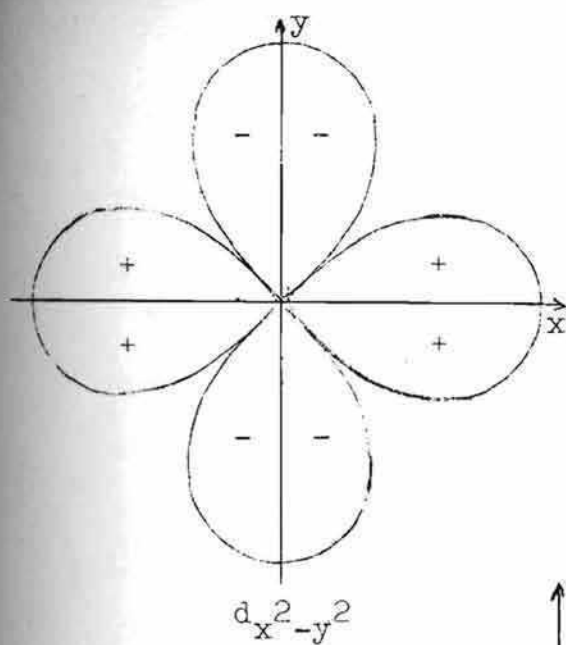


Figura 1.2.1. Orbitales d

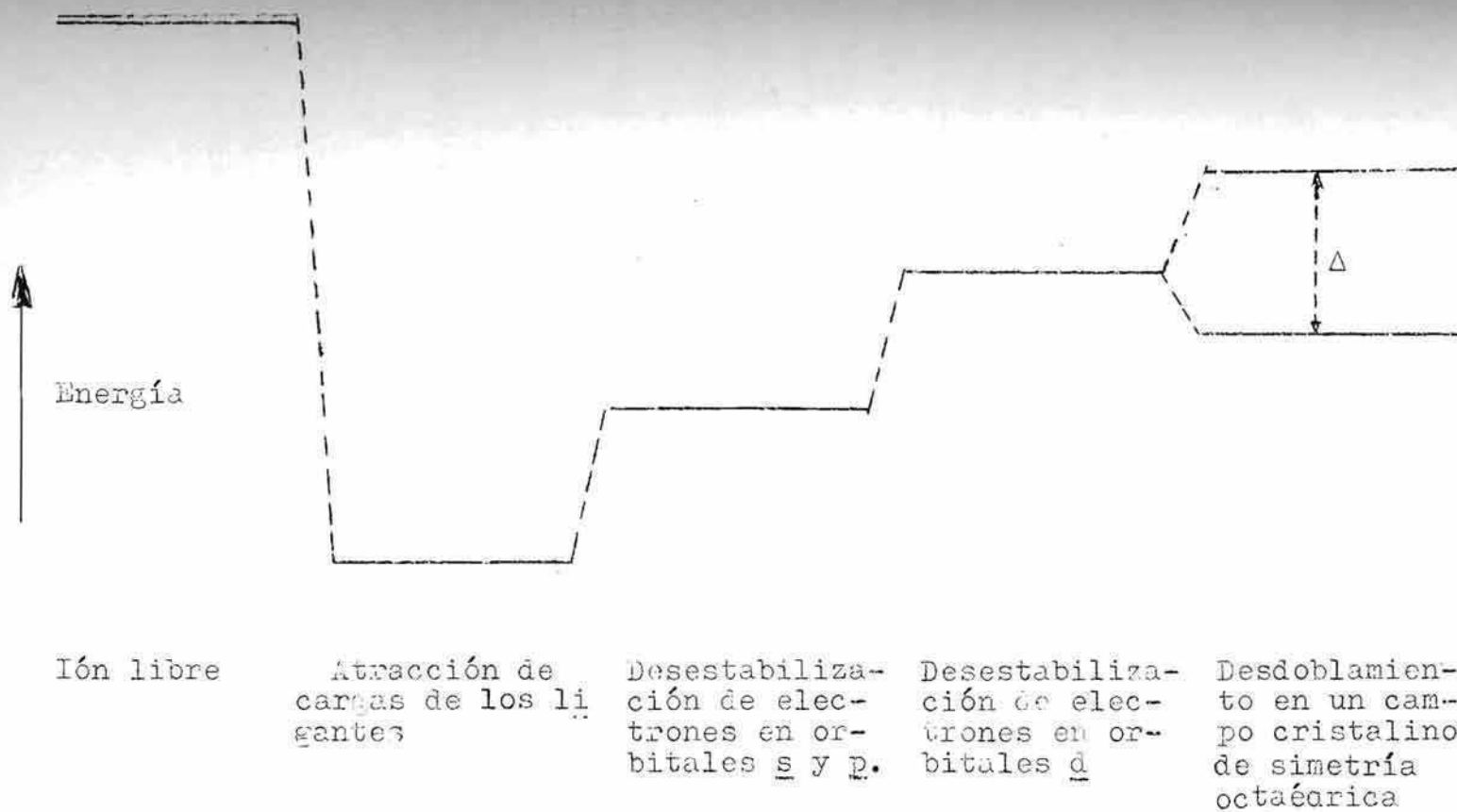


Fig.1.2.2. Energía de un ión y de su esfera de coordinación según el esquema de campo cristalino.

estar distribuida sobre la esfera está puesta en seis cargas puntuales, dispuestas en los vértices de un octaédro regular. Esto implica que el aumento de energía que sufren los 4 electrones e_g debe ser exactamente compensado por la disminución de energía de los seis electrones t_{2g} , de modo que la estabilización total de esos seis electrones debe ser tal que:

$$-6x + 4y = 0 \quad \text{y} \quad x+y = \Delta,$$

donde y es la desestabilización de los orbitales e_g y x es la estabilización de los t_{2g} , de modo que $x=2/5\Delta$ e $y=3/5\Delta$, como se puede ver en la Fig.1.2.2

Para poder apreciar la estructura electrónica de un complejo octaédrico y las transiciones ópticas que puede sufrir, es necesario estudiar cuales son los factores que determinan la distribución de electrones entre los orbitales t_{2g} y e_g en el estado electrónico fundamental.

Hay dos factores que considerar simultáneamente : 1) la tendencia de los electrones a ocupar, dentro de lo posible, los orbitales de menor energía y ii) la tendencia de los electrones a ir a orbitales distintos con sus spins paralelos, puesto que esto implica una menor energía electrostática repulsiva y una energía de intercambio más favorable, que tiende a alinear los spins en esa forma (Principio de Hund)(76).

En el caso de un ión central con estructura d^1 el electrón evidentemente ocupará un orbital t_{2g} y podría ser excitado a un nivel e_g . Esta transición se verifica a una energía de 20.400cm^{-1} para el $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (121 b.) aunque mecánico-cuánticamente esté prohibida por requerimientos de simetría (Regla de Laporte)(121). El valor de 20.400 cm^{-1} implica que la separación de ambos niveles es del orden de las 60 kcal/mol. (Ver apéndice).

Si hay dos o tres electrones las configuraciones serán t_{2g}^2 y t_{2g}^3 respectivamente sin que exista conflicto entre los dos factores enunciados previamente. En el caso de que hubiera que ubicar cuatro a siete electrones, se dan dos posibilidades en

cada caso (tabla 1.2.1): o bien se ubican tantos electrones como es posible en los orbitales t_{2g} o bien se los distribuye de modo de tener el máximo número de spins paralelos. La primera de las posibilidades se verifica si la separación Δ es grande, la segunda si es pequeña. Δ depende fundamentalmente de la naturaleza del ligante, del metal, de su carga y en general es mayor cuanto mayor sea esta carga (34).

En el caso que Δ fuera relativamente pequeño no siempre es posible asignar un número entero de electrones a los grupos de orbitales t_{2g} y e_g , pues el término de repulsión electrónica del Hamiltoniano mezcla estados provenientes de diferentes ocupaciones de aquellos dos grupos de orbitales (8,54).

Es evidente que en el caso en que se tengan ocho o nueve electrones no hay ningún problema pues el estado electrónico estará dado por dos o un agujeros en la capa d , que estarán en el nivel e_g .

Resumiendo entonces, para los casos d^4 , d^5 , d^6 , y d^7 existen dos casos posibles cuyo reconocimiento se podrá efectuar en principio por medio de las medidas de susceptibilidad magnética, que reflejan cuál es el spin total S del complejo. Estos dos casos se denominan de alto y de bajo spin, según que este número cuántico sea el máximo o el mínimo. Casos intermedios no se presentan para complejos octaédricos según la teoría (73) aunque últimamente parece haberse encontrado un caso con $S=1$ para hierro divalente con coordinación hexavalente (105). Por otra parte si la simetría es menor que O_h pueden encontrarse casos intermedios, como se demuestra teóricamente (73,74) y lo corrobora la experiencia (75,84). Esto también puede suceder si los complejos no son mononucleares, es decir si hay interacción entre dos o más átomos metálicos.

Como ya se puntualizara, en un complejo octaédrico de bajo spin, el campo fuerza a los electrones al triplete de orbitales tanto como sea compatible con el principio de exclusión de Pauli. Hay una ganancia resultante de energía orbital que es compensada en parte por la energía de repulsión entre los

Nº e d	Campo Ligante débil	N	Campo Ligante fuerte	N	G
	t_{2g} e_g		t_{2g} e_g		
1	1 _ _ _ _	0	1 _ _ _ _	0	0
2	↑↑ _ _ _	1	↑↑ _ _ _	1	0
3	↑↑↑ _ _	3	↑↑↑ _ _	3	0
4	↑↑↑ 1 _	6	↑↑↑↑ _ _	3	Δ
5	↑↑↑ 1↑	10	↑↑↑↑ _	4	2Δ
6	↑↑↑ 1↑	10	↑↑↑↑↑ _	6	2Δ
7	↑↑↑↑ 1↑	11	↑↑↑↑↑ 1 _	9	Δ
8	↑↑↑↑↑ 1↑	13	↑↑↑↑↑ 1↑	13	0
9	↑↑↑↑↑ 1↑↑	16	↑↑↑↑↑ 1↑↑	16	0

N= número de pares de electrones con spins paralelos.

G= ganancia en energía orbital en campos ligantes fuertes.

Tabla 1.2.1. Arreglos de electrones d en complejos octaédricos.

electrones d . Esta energía de repulsión surge por dos causas: a) mayor cercanía de los electrones, lo que ocasiona un aumento de la energía de repulsión coulombiana y b) la energía de intercambio (76), que es nula para todo par de electrones con spins antiparalelos y disminuye para todo par de electrones con spins paralelos, produciendo una estabilización extra. Como es evidente (Tabla 1.2.1) hay un mayor número de pares de electrones con spins paralelos en un complejo de alto spin que en uno de bajo spin de modo que la energía de intercambio favorece a los complejos de alto spin.

Si se representa por π la energía media de apareamiento de electrones d se podrá escribir:

$$\pi = \pi_c + \pi_e$$

donde π_c , la componente coulombiana, varía poco entre los distintos casos d^n , no así la componente cuántica π_e , que varía apreciablemente, como se analizará a continuación:

Si se representa por λ y μ a los dos números cuánticos de proyección de spin, las configuraciones d^5 y d^6 de alto spin serán $(t_{2g}\alpha)^3 (e_g\alpha)^2$ y $(t_{2g}\alpha)^3 (t_{2g}\beta)^1 (e_g\alpha)^2$ para las cuales hay respectivamente diez pares de electrones con spins paralelos. En el caso de complejos de bajo spin las configuraciones son: $(t_{2g}\alpha)^3 (t_{2g}\beta)^2$ y $(t_{2g}\alpha)^3 (t_{2g}\beta)^3$ que corresponden a cuatro y seis pares respectivamente. Esto indica que la pérdida de energía de intercambio es mayor para un sistema d^5 que para uno d^6 o sea que se necesita un campo cristalino mayor para el pasaje alto spin-bajo spin en el caso d^5 que en el de un sistema d^6 .

En base a lo visto anteriormente no es ilógico pensar que es posible encontrar casos en los cuales Δ y π sean del mismo orden, es decir puedan coexistir formas magnéticas de alto y bajo spin o como se prefiere llamarlos, isómeros magnéticos.

Si se desea calcular contribuciones orbitales a las propiedades magnéticas, anisotropía magnética o justificar estructuras hiperfinas de distintos tipos de espectros, se encuentra que la simple teoría de campo cristalino no es apro-

piada. Esto surge principalmente de la hipótesis básica , que la interacción entre el ión metálico y los aniones o dipolos que lo rodean es puramente electrostática, o sea que los orbitales del ión no se mezclan con los orbitales de los ligantes. Esto no es el caso, pues los electrones del metal y de los ligantes no permanecen localizados en sus orbitales originales sino que se delocalizan sobre todo el complejo. La teoría del campo ligante parte del criterio de la teoría de campo cristalino y toma en cuenta la delocalización electrónica, permitiendo que electrones del metal puedan estar sobre los átomos de los ligantes y viceversa. Estos dos efectos alteran los valores de la repulsión interelectrónica de los orbitales originales del ión metálico, lo que se traduce en una disminución de los tres parámetros más importantes que describen el comportamiento de un ión metálico en un complejo, a saber: Λ constante de acoplamiento spin-órbita, B y C parámetros de Racah.

La constante de acoplamiento spin-órbita desempeña un papel importante en la determinación de los momentos magnéticos especialmente cuando se desvían del valor que se esperaría para un determinado número de spins sin aparear. En todos los complejos se encuentra que Λ es del orden de 70-85% del valor del mismo parámetro en el ión libre (94).

Los parámetros de Racah (8,94) están vinculados con la separación energética de los distintos estados de un átomo, provenientes del acoplamiento Russell-Saunders(48). Para electrones d son dos, llamados B y C y están elegidos de tal modo que la diferencia de energía entre estados de la misma multiplicidad de spin sólo dependa de B, mientras que la diferencia entre estados de distinta multiplicidad de spin depende de combinaciones lineales de B y C. Se encuentra que ambos parámetros disminuyen a un valor del orden de 70 a 80 % del valor para el ión libre. Esta alteración se mide en forma apropiada por el coeficiente β , introducido por

Jørgensen (94) y que se define como el cociente entre las distancias entre términos energéticos del sistema ión-ligantes, sobre las distancias correspondientes en el ión libre.

Se encuentra que este esquema de cálculo es apropiado si la cantidad de recubrimiento entre orbitales del metal y de los ligantes es moderada. Si por el contrario el recubrimiento es pronunciado, se debe recurrir a la teoría de orbitales moleculares. Esta teoría presupone que hay superposición de orbitales, en grado variable según el caso, siempre que la simetría del problema lo permita. El primer problema a resolver es, qué orbitales de los ligantes tienen la simetría apropiada para combinarse con un determinado orbital del metal. El citado análisis se efectúa por medio de la teoría de grupos. Los lineamientos generales del cálculo se ejemplificarán para simetría octaédrica:

- 1) Se encuentra, que desde el punto de vista energético sólo es necesario considerar nueve orbitales de valencia del metal, de los cuales seis tienen lóbulos a lo largo de las direcciones metal-ligante y por lo tanto son aptos para uniones σ #, a saber, d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_z , p_y . Por el otro lado hay tres orbitales, los d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , cuyos lóbulos están orientados entre los ejes coordenados y que sólo son aptos para unión π .
- 2) Se supone que cada uno de los ligantes posee un orbital, cuya naturaleza exacta no es necesario aclarar en esquemas semicuantitativos y que se combinan en seis orbitales de simetría apropiada, cada uno de los cuales puede interactuar con uno de los orbitales del metal, dando un orbital molecular ligante y otro antiligante, simbolizado con un asterisco (*) (9).
- 3) Si los ligantes poseen también orbitales π se debe efectuar el mismo procedimiento anteriormente descrito para los orbitales σ .

Por analogía al caso atómico, se llama uniones σ y π a las que tienen, respectivamente, 0 y 1 plano nodal. (9)

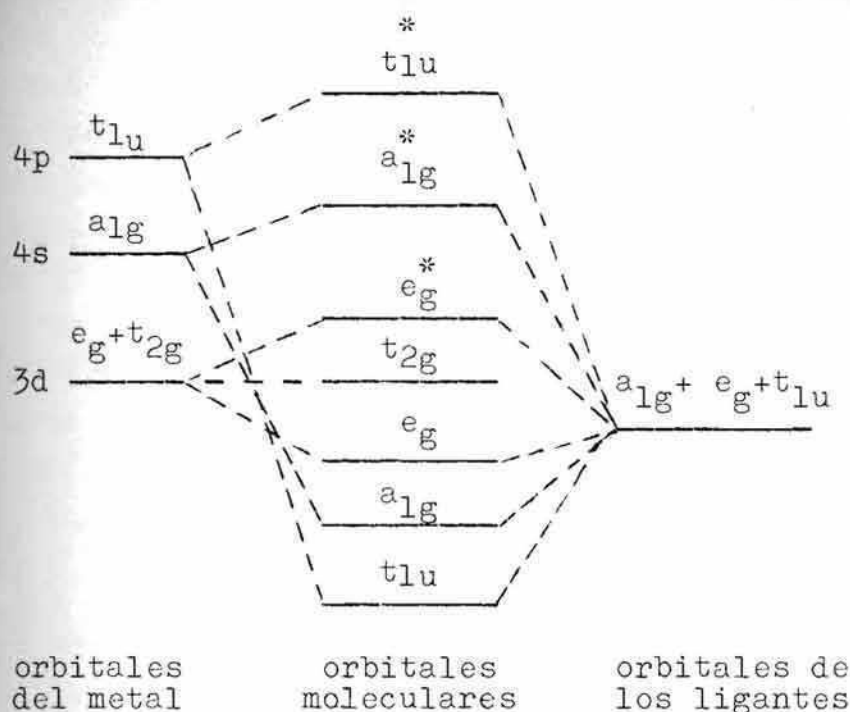


Fig.1.2.3. Relación cualitativa entre orbitales atómicos y moleculares en complejos octaédricos (despreciando unión π)

En la figura 1.2.3 se muestra un esquema de orbitales moleculares en el cual se ha despreciado unión π . Si se trata de un ión d^n es necesario entonces acomodar $(n+12)$ electrones, donde los doce restantes provienen de los ligantes. Estos electrones entran en los seis orbitales ligantes que son los a_{1g} , t_{1u} (degenerado triplemente en la parte orbital) y e_g (degenerado doblemente en la parte orbital), donde se ha usado la notación de la teoría de grupos (48). Quedan n electrones para ubicar en los tres orbitales d , de simetría t_{2g} , y en aquéllos orbitales antiligantes que tengan menor energía. Se ve entonces que la teoría de orbitales moleculares lleva a exactamente la misma división de niveles que la teoría electrostática. En ambos casos se tiene un triplete inferior t_{2g} y un duplete superior e_g . En ambas teorías el triplete está formado por orbitales puros del metal pero ahora los electrones e_g tienen cierta probabilidad de estar en los átomos ligantes.

Un estudio detallado (35,76) permite ver que la diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g está compuesta de varias contribuciones: a) la diferencia de energía de perturbación de los ligantes sobre ambos niveles; b) el efecto de unión ligante-metal en los orbitales e_g ; c) el efecto negativo de la unión π entre orbitales ocupados de los ligantes y orbitales t_{2g} y d) el efecto positivo de la unión π entre orbitales vacíos de los ligantes y los t_{2g} del metal ($M \rightarrow L$)(94).

En este trabajo se usará preferentemente la teoría de orbitales moleculares, aunque en algunos casos se recurrirá a los argumentos cualitativos de la teoría del campo cristalino.

1.3. Efecto Mössbauer

El efecto Mössbauer es una espectroscopía nuclear de rayos gamma, emitidos por núcleos libres de retroceso. Antes de 1958 se había observado resonancia nuclear en distintas experiencias. En ellas se compensaba la energía perdida por el rayo gamma, debida al retroceso sufrido por los núcleos emisor y absorbente (requerido por el principio de conservación de momentos) mediante un rotor o bien por medios térmicos(112). Todos estos métodos tienen, sin embargo, un inconveniente muy grande, que anula totalmente su utilidad como experimentos de resonancia, a saber: ensanchan la línea de emisión y absorción muy por encima de su valor natural (relacionado por el principio de incerteza con el tiempo de vida promedio (#)) y por lo tanto disminuyen la resolución espectroscópica en forma drástica.

Mössbauer encontró que en ciertos casos apropiados (118) cuando el núcleo emisor forma parte de un sólido, la energía de retroceso R tiende a cero, de modo que se puede observar absorción resonante con ancho natural.

(#) Se llama tiempo de vida promedio τ a la suma de los tiempos de existencia de los átomos de una especie, dividido por el número de átomos y tiempo medio $\tau_{1/2}$ al tiempo necesario para que la mitad de los átomos de una muestra se desexciten.(96)

1.3.1 Posibilidad de efectuar espectroscopía de rayos gamma

Si se tiene un núcleo de masa m , con niveles de energía E_2 y E_1 ($E_2 > E_1$) y que al decaer del estado excitado emite un rayo gamma de energía E_γ , se puede encontrar mediante un cálculo basado en los principios de conservación de la energía y del impulso, que su energía estará vinculada con la energía de la transición nuclear E_0 por (110,111):

$$E_\gamma = E_0 - R \pm 2(\bar{\xi}R)^{1/2} \quad (\text{ec.1.1})$$

donde R es la energía de retroceso del núcleo inicialmente en reposo y $\bar{\xi}$ es su energía cinética media, supuesta una distribución maxwelliana de velocidades para el núcleo emisor.-

Eso significa que la radiación emitida no será monocromática, sino que tendrá un espectro, centrado en $E_0 - R$ con un ancho $\Delta \sim 4(\bar{\xi}R)^{1/2}$. En forma similar se deduce que la energía necesaria para excitar un núcleo A del estado fundamental al excitado es:

$$E_\gamma = E_0 + R \pm 2(\bar{\xi}R)^{1/2} \quad (\text{Ec.1.2})$$

es decir que es una distribución centrada en $E_0 + R$, con ancho $\Delta \sim 4(\bar{\xi}R)^{1/2}$. De aquí se deduce que el ancho del espectro de rayos gamma deja de ser el ancho natural de línea Γ , vinculado como ya se ha dicho, con el tiempo de vida promedio τ , del estado excitado por:

$$\Gamma \tau \approx \hbar \quad \text{o bien} \quad \Gamma \approx \frac{0.693 \hbar}{\tau^{1/2}} \quad (1.3)$$

donde $\tau_{1/2}$ tiempo de vida medio.

En la tabla 1.3.1. se resumen parámetros vinculados al efecto Mössbauer para un caso típico, Fe^{57} . Se aprecia a partir de estos datos que para un rayo gamma emitido por un núcleo libre, el desplazamiento R del centro del espectro y el ensanchamiento Δ por efecto Doppler térmico son comparables. A título comparativo se resumen datos típicos para espectros ópticos en la tabla 1.3.2. Se puede apreciar que en el caso óptico el ensanchamiento Δ es considerable pero el desplazamiento del centro de gravedad no. Si se vuelve a la radiación gamma se aprecia que los espectros de emisión y absorción es-

TABLA 1.3.1.

Parámetros del Fe^{57} vinculados con
transiciones nucleares(33)

$E_0 = 14,4 \text{ kev.}$	$m = 57 \text{ U.M.A.}$
$\tau_{1/2} = 9,8 \times 10^{-8} \text{ s.}$	$\Gamma = 4,6 \times 10^{-12} \text{ kev.}$
Abundancia $\text{Fe}^{57} = 2,17\%$	$\alpha = 15$
$R = 1,2 \times 10^{-3} \text{ ev,}$	$\Delta = 4(\bar{\epsilon}_R)^{1/2} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ ev.}$
$\bar{\epsilon}_{300^\circ\text{K}} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ ev.}$	
$f(0^\circ\text{K}) = 0,9$	$\theta_{\text{Debye}} = 420-470^\circ\text{K}$

TABLA 1.3.2.

Parámetros típicos para
transiciones ópticas

$E = 5 \text{ ev.}$	$m = 23 \text{ U.M.A.}$
$R = 10^{-9} \text{ ev.}$	$\bar{\epsilon}_{300^\circ\text{K}} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ ev,}$
$\Delta = 2 \times 10^{-5} \text{ ev.}$	$\Gamma = 6 \times 10^{-8} \text{ ev.}$

tán centrados en $E_0 - R$ y $E_0 + R$ respectivamente, con un ancho $\Delta M(\bar{\epsilon}R)^{1/2}$ tal como se muestra en la figura 1.3.1, de modo

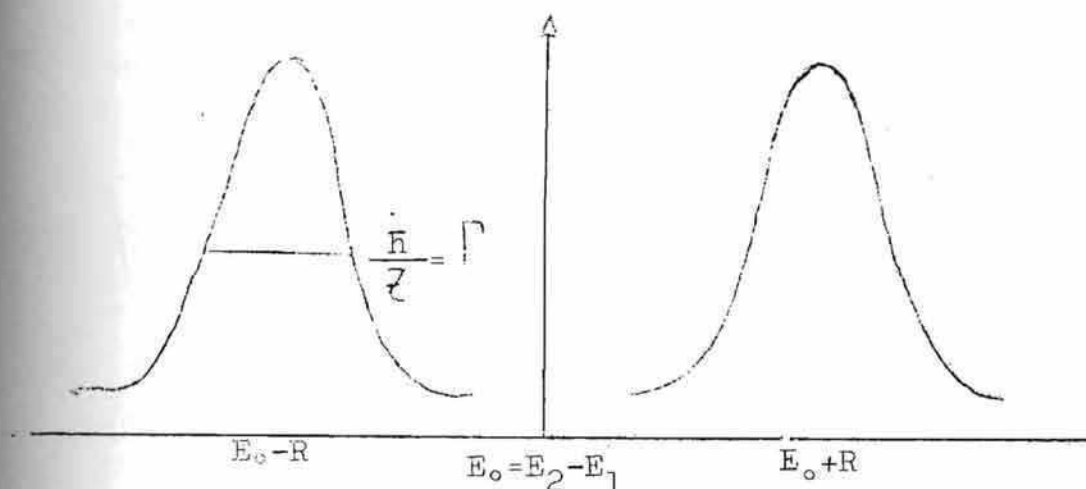


Fig.1.3.1. Distribución de energía de los fotones emitidos; b) idem, necesaria para excitar un núcleo del estado fundamental al excitado, proveyendo la energía de retroceso R .

que sólo habrá absorción resonante cuando $2R \leq 4(\bar{\epsilon}R)^{1/2}$ (1.4) Esta es la razón por la cual con átomos libres no se puede hacer absorción resonante de rayos gamma mientras que sí es posible hacer resonancia óptica.

La explicación de porqué se puede encontrar emisión y absorción resonante de rayos gamma, se debe buscar en que R tiende a cero cuando los núcleos emisor y absorbente pertenecen a una red pues la energía de retroceso es repartida sobre todos sus átomos, de modo que en este caso se cumple la relación 1.4.

Se ha supuesto tácitamente hasta el momento que el átomo está en reposo en la red y que ésta se mueve como un todo. En realidad la situación es más complicada pues la red vibra

y puede suceder que al emitirse un rayo gamma se exciten estados vibracionales de la red, en cuyo caso el gamma habrá perdido algo de energía que habrá sido cedida al cristal. En este caso el rayo gamma es incapaz de excitar al núcleo en el estado fundamental.

Se puede demostrar (58) que la probabilidad de emisión de rayos gamma que tengan toda la energía de la transición, estará dada por:

$$f = \exp \left[-\frac{4\pi E_\gamma^2}{h^2 c^2} \langle x^2 \rangle \right] \quad (1.5)$$

donde f se denomina factor de Lamb-Mössbauer. Este factor puede ser calculado a partir de primeros principios suponiendo un modelo adecuado para la red, p.ej. que se comporte como un sólido de Debye (42).

En la expresión anterior $\langle x^2 \rangle$ es la componente de la amplitud cuadrática media de las vibraciones del núcleo emisor en la dirección de emisión del rayo gamma. $\langle x^2 \rangle$ depende de la temperatura y de las fuerzas de unión en el sólido: a mayor temperatura, $\langle x^2 \rangle$ es mayor, y por el contrario, cuanto más fuertes son las fuerzas de unión del núcleo a la matriz, menor es $\langle x^2 \rangle$. De otra manera, la probabilidad f depende de la energía de la radiación, de la temperatura y del tipo de sólido. Para obtener un valor de f próximo a la unidad se requiere pues, que $\langle x^2 \rangle$ sea pequeño comparado con la longitud de onda del rayo gamma, dado que $E_\gamma/hc = 2\pi/\lambda$.

Para algunos núcleos, p.ej. Fe^{57} y Sn^{119} el efecto Mössbauer se puede observar fácilmente a temperatura ambiente y aún a temperaturas elevadas; por el contrario otros núcleos requieren temperaturas del orden de los 77°K o de los 4°K para tener un factor de Lamb-Mössbauer medianamente alto, que permita efectuar observaciones.

Como queda dicho más arriba cuando la red no se excita, el ancho de los niveles nucleares es el que determina el ancho del espectro de emisión. (33,80). Para un tiempo de vida promedio de 10^{-7} s. corresponde un ancho de alrededor de 10^{-9} ev,

que es seis órdenes de magnitud más pequeño que para el caso en que la red se excita, pues las energías típicas de vibración de la red son de 10^{-2} a 10^{-3} ev.

Una buena medida de la resolución de la línea está dada por el cociente del ancho de línea sobre la energía total del rayo gamma (158). Para el Fe^{57} este cociente es del orden de 10^{-13} , es decir que la energía del rayo gamma está definida hasta una parte en 10^{13} , con lo cual constituye la radiación electromagnética mejor definida.

Otros requisitos que deben reunir los nucleidos para ser útiles en efecto Mössbauer, son:

- i) El tiempo de vida promedio del estado excitado debe estar en el rango de 10^{-6} a 10^{-12} s. En el extremo de tiempos largos de este rango las condiciones experimentales son muy drásticas mientras que en el extremo de los tiempos cortos, el ancho es excesivo y se pierde la utilidad espectroscópica del método.
- ii) La energía de la transición debe estar en el rango de 5 a 200 kev. Para energías bajas se presentan problemas de resolución ocasionados por la radiación de fondo formada por rayos gamma de baja energía. En general radiaciones de baja energía tampoco cumplen con el requerimiento del tiempo de vida promedio adecuado. Transiciones de alta energía tienen el inconveniente de tener fracciones libres de retroceso muy bajas por lo que el efecto puede no ser observado.
- iii) Otro requerimiento importante está dado por la abundancia de los núcleos absorbentes en su estado fundamental. Este problema se puede resolver por medio del enriquecimiento isotópico, tal como se planteó en partes de este trabajo.
- iv) Es útil pero no imprescindible que el nucleido con que se trabaje tenga un precursor de vida media larga, de modo que no haya que preparar continuamente fuente nuevas. Este es el caso del Co^{57} y del Sn^{119} cuyas vidas medias son 267 y 250 días respectivamente.
- v) Otro requisito importante es una sección eficaz alta para

emisión gamma, lo que implica un coeficiente de conversión interna[#] bajo (58).

v) Para maximizar el efecto de resonancia es importante medir realmente sólo la radiación gamma y evitar rayos x, radiación dispersada, etc.(80) que conjuntamente con la radiación de fondo y el ruido del detector sirven para diluir el efecto de resonancia.

Como en toda otra experiencia de resonancia la resolución que se puede obtener está relacionada en forma inversa con el ancho de línea. Puesto que el ancho de línea está relacionado con el número de átomos absorbentes situados en el camino óptico, como lo demostraron Shirley et.al(137) y como el efecto relativo I también depende del número de átomos capaces de absorber, es importante llegar a un compromiso entre I altos y una línea ancha e I bajos y una línea angosta(Figura 1.3.2.)

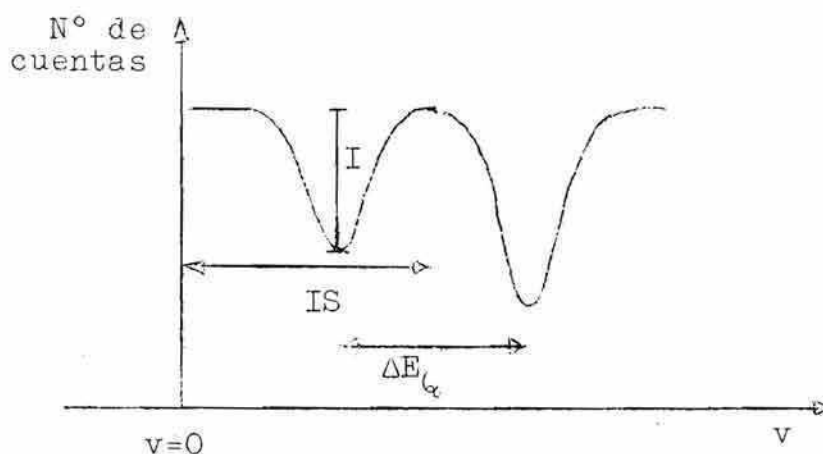


Fig.1.3.2. Esquema de un espectro Mössbauer (nomenclatura en el texto)

El coeficiente de conversión interna es un parámetro que mide la relación de efectividad con la cual un núcleo se desexcita por el mecanismo de conversión interna, respecto del de emisión gamma.

Esto último puede ser logrado variando el espesor de la muestra (116).

Queda claro entonces que la magnitud del efecto relativo observado, no es una magnitud fundamental per se, sino que depende de variables tales como la fracción de cuentas que se deba a rayos gamma libres de retroceso, emitidos por la fuente y que sólo en determinadas condiciones puede ser relacionada la magnitud de la absorción con el factor de Lamb-Mössbauer. (15,83)

Además de aquellos inconvenientes intrínsecos de la muestra pueden surgir inconvenientes propios del dispositivo experimental, como ser efectos de ángulo sólido, tal que el detector perciba también la radiación dispersada (80) o efectos de tiempo muerto del contador, es decir que lleguen al detector pulsos separados por un espacio de tiempo menor que el de resolución del instrumento (158).

1.3.2. Dispositivo experimental

Se ha visto en la sección anterior que en determinadas condiciones es posible efectuar resonancia con rayos gamma. Para que esto pueda ser de utilidad es necesario barrer las energías en un entorno de E_γ de modo de efectuar un espectro de absorción, es decir determinar la magnitud de la absorción en función de la energía.

Para el caso del Fe^{57} se ha visto que el ancho de línea es del orden de los 10^{-8} ev. mientras que la transición lo es del orden de 10^4 ev., de modo que habría que medir la magnitud del efecto en función de la energía en un rango aproximado de:

$$10^4 - 10^{-8} \leq E_\gamma \leq 10^4 + 10^{-8} \quad (\text{en ev.})$$

o sea que hay que resolver el problema de cómo variar y medir la energía con una precisión de 10^{-8} ev, cuando los espectrómetros usuales sólo tienen una resolución de 1 ev.

El método que se emplea es imprimir al absorbente una velocidad relativa al emisor, de modo que el rayo gamma que llega al absorbente está afectado de una variación de su energía, debida al efecto Doppler y que está dada por:

$$\Delta E = E_{\gamma} v/c \quad (1.6.)$$

donde v es la velocidad relativa absorbente-emisor y c la velocidad de la luz.

Para producir una variación de la energía del rayo gamma del orden de 10^{-8} ev para la radiación de 14,4 kev del Fe^{57} , se necesitan velocidades del orden de los 0,01 cm/s como surge de la ecuación 1.6.

Como en cualquier otro tipo de espectroscopía el dispositivo experimental consta de un emisor, un absorbente y un detector y se desea medir el conteaje de los rayos gammas en función de la velocidad relativa fuente-absorbente.

El emisor debe contar permanentemente con núcleos en estado excitado. Para el caso del Fe^{57} se parte entonces de la madre radioactiva que es el Co^{57} que decae según el esquema de la figura 1.3.3. El emisor se prepara incorporando pequeñas cantidades de Co^{57} a una matriz, en general un metal de transición, no ferromagnético. Los principales requerimientos son: que el factor f , de Lamb-Mössbauer, sea grande y que la línea sea lo más angosta posible. Fuentes apropiadas que se usaron en este trabajo fueron de Co^{57} difundido en Cu o en Cr. (134,160)

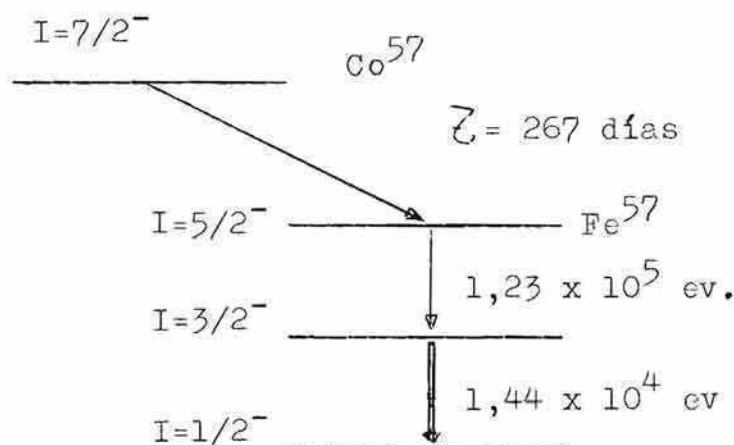


Fig. 1.3.3. Esquema de decaimiento del Co^{57}

El absorbente debe contener núcleos en el estado fundamental incorporados en una matriz sólida. En el caso del Fe, en la generalidad de los casos es suficiente usar hierro natural que contiene alrededor de 2% de Fe^{57} (Tabla.1.3.1.). Con otros nucleídos no es ese el caso.

En la figura 1.3.4. se muestra en forma esquemática el equipo usado. Se debe tener presente que lo que se desea obtener es el número de rayos gamma que llega por unidad de tiempo al detector y que han sido emitidos cuando la velocidad relativa fuente/absorbente es v . El movimiento relativo se produce por medio de un parlante al cual va unida la fuente en forma solidaria, reduciendo al mínimo las vibraciones. El sistema de detección emite un pulso de altura fija cada vez que un rayo gamma (de 14,4 kev si se usa Fe^{57}) llega a él. Se debe discriminar esos pulsos de acuerdo a la velocidad con que se movía la fuente al ser emitidos. Para ello se utiliza un método que hace a cada pulso proporcional a dicha velocidad lo que se hace introduciendo en un modulador una señal, proveniente del sistema en movimiento, proporcional en cada instante a la velocidad y en la otra entrada del modulador, los pulsos provenientes del sistema de detección, de modo de obtener a la salida del modulador los pulsos deseados. Si se cuenta el número de pulsos de altura entre h y $h+dh$ se tiene el número de rayos gamma que atravesaron el absorbente cuando la fuente se movía con velocidades entre v y $v+dv$. El parlante se alimenta con una señal parabólica proveniente de un generador de onda triangular cuya señal de salida ha sido integrada. Como el parlante es un elemento derivador, siendo el movimiento función parabólica del tiempo, la velocidad variará linealmente. De este modo se sabe que a incrementos iguales de velocidades corresponden períodos de tiempo iguales o sea que el número de cuentas halladas para variaciones iguales en la velocidad son directamente comparables entre sí. La operación de contar pulsos con alturas entre h y $h+dh$ se efectúa automáticamente por medio de un multicanal "NUCLEAR

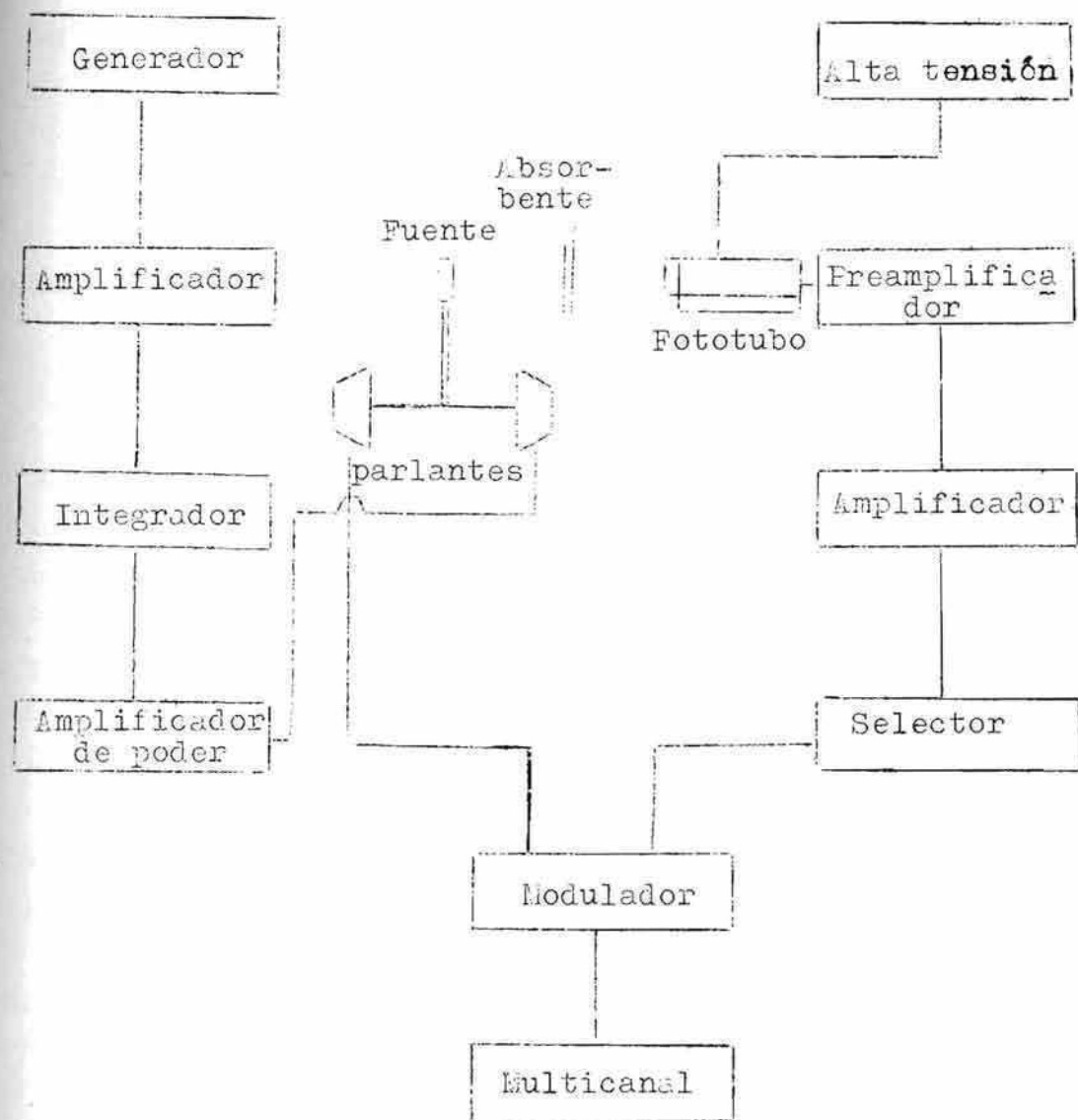


Fig.1.3.4. Diagrama en bloque del equipo para Efecto Lössbauer

DATA" de 512 canales.

Como la velocidad varía periódicamente entre v_{\max} y $-v_{\max}$ en forma lineal (función diente de sierra) el multicanal barre en períodos sucesivos todo el rango de velocidades, acumulando cuentas, de modo que para disminuir el error estadístico sólo se necesita contar un tiempo suficientemente largo.

1.3.3. Parámetros de interés químico y físico.

Ya en la primer parte de este capítulo se ha dicho que la utilidad principal del efecto Mössbauer estriba en poder medir las pequeñas variaciones que modifican la energía de la transición nuclear.

Aquellas interacciones son: a) el corrimiento isomérico (isomer shift I.S.) producido por la interacción entre la distribución de carga nuclear y la densidad de carga extranuclear. Esta interacción es originada fundamentalmente por electrones s; b) la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el gradiente de campo eléctrico producido ya sea por los electrones vecinos como por el resto de cargas de la red; c) la interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo y el campo magnético a que está sometido.

Todas estas interacciones - sean magnéticas o electrostáticas- se producen entre el núcleo y los electrones extranucleares y modifican la energía de los niveles nucleares. La magnitud de estas interacciones es tal que varían la energía del rayo gamma en 10^{-7} a 10^{-9} ev, lo que, como ya se ha dicho, no es detectable con espectrómetros convencionales. Sin embargo estas variaciones son detectables por espectroscopía Mössbauer puesto que el ancho natural del nivel excitado es mucho menor que esa variación, p.ej. en el caso del Fe^{57} , del orden de 10^{-12} ev (Tabla 1.3.1) Esta técnica es pues, de gran sensibilidad sin ser de gran exactitud dado que en ningún momento se llega a conocer la energía de la transición con 15 dígitos.

1.3.3.1. Corrimientos isoméricos

Debido a la interacción electrostática entre la carga electrónica y la distribución de carga nuclear, la energía de los niveles nucleares se corre respecto de la que tendrían esos niveles en ausencia de interacción. El corrimiento difiere para cada uno de los niveles pues el núcleo varía su tamaño al cambiar de estado energético (17,101). En la figura 1.3.5. se muestra la variación de energía de los niveles fundamental y excitado para un núcleo supuesto puntual (E_1 y E_2) y para el núcleo real (E'_1 y E'_2). dE_1 y dE_2 son los términos de corrección debidos a la diferente interacción electrostática entre electrones y el núcleo.

Si se supone una distribución de carga uniforme dentro de un núcleo esférico de radio R , entonces estas correcciones están dadas por (136):

$$dE_j = \frac{2\pi}{5} Z e^2 R_j^2 [\psi(0)]^2 \quad (1.7.)$$

donde j puede ser 1 ó 2 según se trate del estado fundamental o del excitado respectivamente, Z es el número atómico, e la carga del electrón y $[\psi(0)]^2$ es el cuadrado de la función de onda de los electrones en la posición del núcleo.

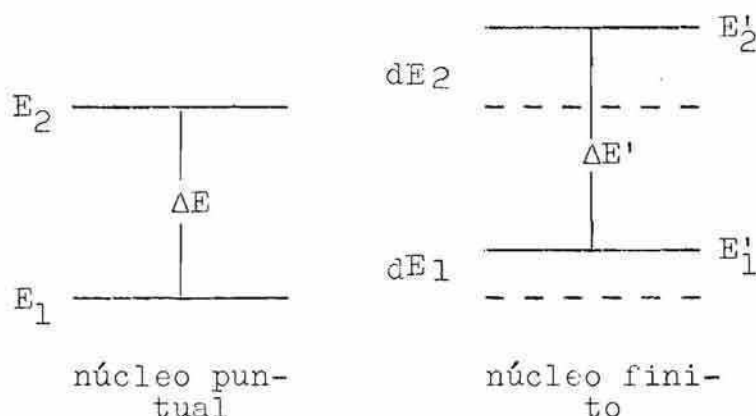


Fig.1.3.5. Energía de los niveles nucleares para un núcleo puntual y para uno de tamaño finito.

La energía del rayo gamma emitido será:

$$\Delta E' = E_2' - E_1' = (E_2 - E_1) + (dE_2 - dE_1) \quad (1.8.)$$

$$\Delta E' = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_2^2 - R_1^2) [\psi(0)]^2 \quad (1.9.)$$

si el ambiente químico es el mismo en los estados fundamental y excitado.

Supóngase que se quiere que un rayo gamma emitido por un emisor S sea absorbido por un absorbente A. Si los núcleos no pertenecen a átomos que forman parte de sólidos iguales, $\psi(0)$ no será, en general, igual en ambos casos y por lo tanto $\Delta E'$ no será la misma.

Se tendrá entonces:

$$\Delta E'_S = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_2^2 - R_1^2) [\psi_S(0)]^2 \quad (1.10.)$$

donde $\psi_S(0)$ es la función de onda de los electrones en el emisor. Análogamente para el absorbente:

$$\Delta E'_A = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_2^2 - R_1^2) [\psi_A(0)]^2 \quad (1.11.)$$

Si $\Delta E'_A \neq \Delta E'_S$ habrá que agregar o quitar energía al gamma emitido por S para que pueda ser absorbido por A, es decir el mínimo de la curva de resonancia (actividad transmitida en función de la energía del rayo gamma) caerá en algún valor distinto de E_0 . La diferencia entre $\Delta E'_A$ y $\Delta E'_S$ se denomina corrimiento isomérico (IS) y está dada por:

$$IS = \Delta E'_A - \Delta E'_S = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_2^2 - R_1^2) \left[|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \right] \quad (1.12.)$$

que se puede reescribir como:

$$IS = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R_1^2 \frac{dR}{R_1} \left[|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \right] \quad \text{con } dR = R_2 - R_1 \quad (1.13.)$$

Esta diferencia se mide habitualmente en unidades de velocidad puesto que la variación de energía del rayo gamma se induce, como ya se ha dicho, imprimiendo una cierta velocidad relativa fuente/absorbente. (Para equivalencia de unidades ver el Apéndice)

De lo dicho más arriba se desprende que en la generalidad de los casos el máximo de absorción estará a una velocidad relativa distinta de cero.

De la ecuación 1.13, se desprende que el IS depende de constantes, de un término nuclear y de un término químico,

$$[\psi_A(0)^2 - \psi_S(0)^2] .$$

La medida del corrimiento isomérico no basta para determinar $|\psi(0)|^2$ pero en cambio si se mide en sustancias para las que se conocen buenas funciones de onda, se puede calcular dR/R en la ecuación 1.13. Esto ha sido hecho para el Fe^{57} , hallándose el valor de dR/R de $-1,8 \times 10^{-3}$ es decir (81) que el estado excitado tiene un radio menor que el fundamental. Con este valor de dR/R y valores experimentales de IS se pueden hallar los valores de $|\psi(0)|^2$ para diferentes sustancias. El cálculo inverso, de corrimientos isoméricos a partir de las funciones de onda, requiere un buen conocimiento de éstas. Deben tratarse entonces sustancias iónicas o sustancias para las que fuera posible aplicar correcciones por delocalización de electrones, hibridación de orbitales, apantallamiento, etc. (153). Habitualmente el método de trabajo es diferente, pues se refieren los valores experimentales de IS a una sustancia patrón, que usualmente es acero inoxidable, nitroprusiato de sodio o ferrocianuro de potasio y a la que se asigna arbitrariamente IS nulo.

En la tabla 1.3.3 se dan valores de corrimientos isoméricos de varias fuentes respecto del ferrocianuro de potasio, tal como los da la literatura (80,158), y de las fuentes que se usaron en este trabajo (respecto del mismo patrón). Una misma fuente nominal puede tener diferentes valores de I, dependiendo esto de su forma de preparación, como se puede apreciar para las fuentes de Cu y Cr citadas.

Es importante recalcar que el corrimiento isomérico mide la interacción entre el núcleo con los electrones que tienen probabilidad no nula de estar en él, es decir los electrones s. (101).

TABLA 1.3.3.

Corrimientos isoméricos para Fe^{57} en distintas matrices, respecto de ferrocianuro de potasio (emisor)(80,134,160)
(en cm/ s)

Cr	-0,014
Acero 201	-0,006
" 302	-0,003
" 310	-0,003
Fe	0,005
Pd	0,024
Cu	0,027
Pt	0,040
Cr*	-0,009
Cu*	0,032

* fuentes usadas en el presente trabajo.Ver texto.

Cabe agregar que al IS también contribuye un efecto Doppler de segundo orden causado por las vibraciones de la red y que depende de la temperatura de absorbente y emisor y de parámetros que reflejan el comportamiento de ambas redes. Debe recalcar entonces que los IS medidos a temperaturas distintas de 0°K no miden directamente la densidad electrónica sino que tienen contribuciones de los fenómenos dinámicos de la red (46, 128). El valor de $-d(\text{IS})/dT$ es de $0,73 \times 10^{-4} \text{ cm/s}^\circ\text{K}$ para el Fe (128) y bastante menor para complejos inorgánicos de hierro (97) y prácticamente independiente del complejo de que se trata, de modo que es posible hacer comparaciones semicuantitativas con los valores a temperatura ambiente, pues la contribución de la red será similar en todos los casos.

Tal como ya se dijera anteriormente el corrimiento isomérico está relacionado con la densidad total de electrones ρ en el núcleo. Para un elemento como el hierro la contribución a la densidad total de electrones ρ por las uniones químicas es pequeña en comparación a la que proviene de las capas de electrones internos 1s, 2s y 3s.

Si se calculan los valores en el núcleo de las funciones citadas para diferentes configuraciones d^n , por medio de funciones de Hartree-Fock, tal como lo hizo R. Watson (154) se puede apreciar que las densidades 1s y 2s no varían prácticamente mientras que la 3s difiere de configuración en configuración. Esta variación se relaciona con el apantallamiento del orbital 3s por los orbitales 3d, de modo que la remoción de un electrón d aumenta la densidad ρ en el núcleo.

El primer intento de correlacionar corrimientos isoméricos y detalles de la unión química lo efectuaron Walker et.al. (153) quienes calibraron su escala usando los cálculos de Watson para compuestos completamente iónicos, junto a los corrimientos isoméricos hallados experimentalmente. Además calcularon por medio de la fórmula de Fermi-Segré (52) la densidad de electrones 4s en el núcleo, permitiendo así determinaciones del porcentaje de contribución de electrones 4s a la unión en el caso

de compuestos no totalmente iónicos. (Figura 1.3.6.)

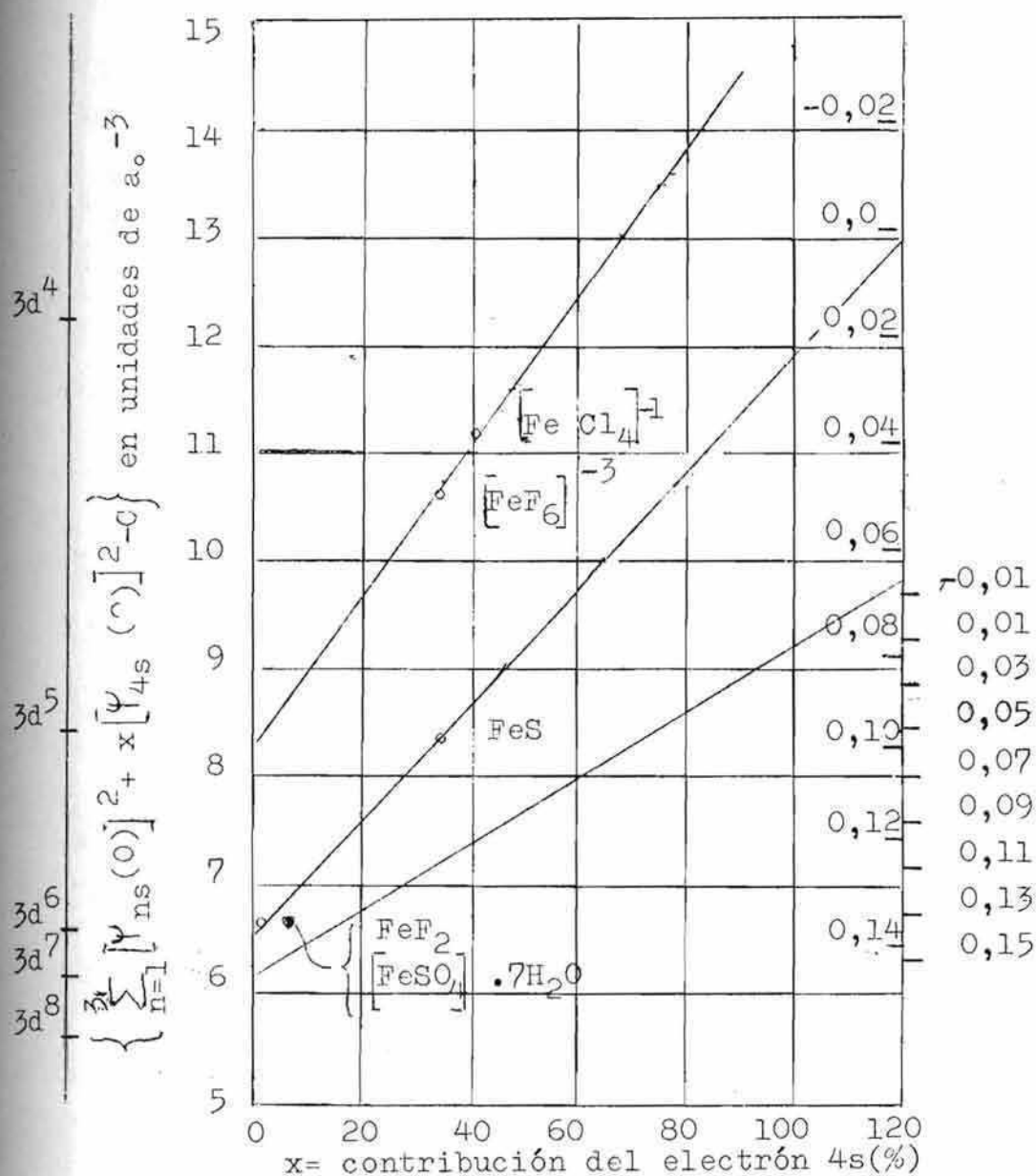
De estos cálculos resulta que el corrimiento isomérico es, respecto de acero, menor que 0,140 cm/s para Fe^{2+} y menor que 0,050 cm/s para Fe^{3+} como se puede ver en el citado gráfico.

Este diagrama adolece al menos de dos errores: 1) desprecia el posible apantallamiento de los electrones internos por los 4s, lo que no es un error grave como lo demuestra un cálculo detallado (39) y, 2) supone que en los compuestos usados (fluoruros, acuocompoejos) para la calibración (y considerados como totalmente iónicos) no hay contribución 4s.

Danon ha demostrado (37-39) que esto no es cierto para los complejos de Fe^{3+} , aún para los más iónicos, en los cuales el efecto nefelauxético[#] es grande. En estos compuestos, como ha notado Syrkin (141), el ión "triplemente cargado" actúa en buena parte como un aceptor de electrones en sus orbitales vacantes, de modo que los pares aislados de electrones del ligante están desplazados hacia el metal, de modo de disminuir la carga efectiva. Esto último ha sido confirmado por cálculos teóricos que muestran que la carga efectiva en el ión central de varios complejos de Fe^{3+} es del orden de 1,7 (fluoruros, acuocomplejos (94,95), con un cierto grado de ocupación 4s.

Sobre estas bases Danon recalibró la escala de IS usando un estado de ocupación del orbital 4s para el FeF_6^{3-} de 0,32, tal como lo calcularon Viste y Gray (151) y extrapolando luego a es-

Se entiende por efecto nefelauxético (94) la disminución de los parámetros de repulsión interelectrónica de las capas parcialmente llenas de electrones respecto del valor en el ión libre, tal como se dijera en la sección dedicada a unión química. Jörgensen distingue dos razones para este efecto: a) la covalencia del campo central en la cual la parte radial de la función de onda de las capas parcialmente llenas es modificada por la presencia de cargas negativas, que apantallan al núcleo de esas capas y b) la covalencia restringida por simetría, que corresponde a la delocalización a orbitales moleculares.



Corrimiento isomérico respecto de acero inoxidable (en cm/s)

Fig. 1.3.6. Densidad electrónica total s como función del porcentaje de carácter 4s, para diferentes configuraciones d^n . La escala exterior del lado derecho es la calibración de corrimientos isoméricos tal como la dan Walker et al. (153), mientras que la escala interior del mismo lado es la modificación sugerida por Dañon (39).

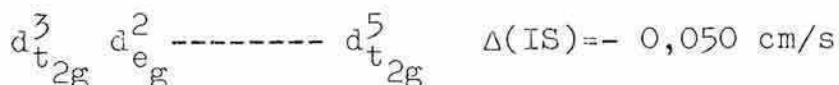
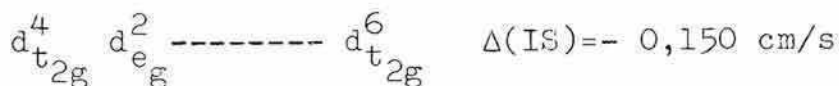
$C=11.873 a_0^{-3}$ donde a_0 es el radio de la primer órbita de Bohr (48).

tado de ocupación nulo para ese orbital, de modo de hallar los IS para Fe^{2+} y Fe^{3+} (respectivamente 0,135 y 0,095 cm/s respecto de ferrocianuro de potasio).

Aparte de la contribución al IS de la ocupación del orbital 4s, existe una contribución indirecta (138) a través de los orbitales 3d, que surge por dos mecanismos: a) Efectos de covalencia entre orbitales vacíos del metal y orbitales llenos de los ligantes, que aumentan el número de electrones \underline{d} en el metal y que disminuyen la densidad de electrones \underline{s} en el núcleo por apantallamiento. Este proceso se traduce en un aumento del IS. b) la unión de electrones \underline{d} con orbitales vacíos de los ligantes que disminuye la densidad \underline{d} en el ión metálico (retrodonación) y que tiende a aumentar la densidad \underline{s} en el núcleo, disminuyendo IS.

Estos efectos de covalencia no están contemplados en los diagramas de Walker et al. y Danon, pero son importantes como demostraron Jaccarino, Wertheim y Herber (90,159). La literatura presenta abundantes trabajos que correlacionan este parámetro con propiedades vinculadas con la ionicidad o covalencia de las uniones. Algunas conclusiones generales son (37-39):

- 1) que la relación IS-electronegatividad del ligante difiere en los complejos de alto y bajo spin. En los primeros, la densidad de electrones \underline{s} aumenta con el aumento del carácter dador del ligante, mientras que en los de bajo spin la densidad \underline{s} aumenta con el carácter electronegativo de los ligantes.
- 2) que la retrodonación de electrones π del metal al ligante da una fuerte contribución a la densidad de electrones \underline{s} en el núcleo, como se puede ver para Fe(II) y Fe(III). En estos estados de oxidación, la variación del IS al pasar de una configuración de alto a una de bajo spin, es respectivamente:



Esto significa que el aumento de densidad de electrones s al pasar de Fe(II) spin alto a una configuración de spin bajo (disminución de IS) es mayor (-0,150 cm/s) que el que acompaña al pasaje de Fe(II) spin alto a Fe(III) spin alto (-0,100 cm/s) es decir que importa más el apareamiento de spins que la remoción de un electrón en la determinación de las densidades de electrones s . Lo que equivale a decir que importa más el mecanismo de delocalización de electrones por unión π que acompaña siempre a los complejos de bajo spin, en mayor o menor grado, que el de remoción de electrones.

1.3.3.2. Separación Cuadrupolar

La interacción entre el momento cuadrupolar Q y el gradiente de campo eléctrico, debido a la distribución espacial de cargas alrededor del núcleo, da lugar a un desdoblamiento del pico de resonancia. Este efecto está contemplado en el segundo término, cuando se desarrolla la interacción electrostática en una serie multipolar. A diferencia del primer término, que corre los niveles nucleares, este término desdobla los niveles, rompiendo en parte su degeneración de orden $2I+1$. El momento cuadrupolar, por su parte, refleja la desviación del núcleo respecto de la simetría esférica (96).

Aquellos núcleos que tienen spin 0 o 1/2 tienen Q nulo, de modo que el Fe⁵⁷, cuyo spin es de 1/2 y 3/2 en el estado fundamental y excitado respectivamente, no presenta ruptura de los niveles en el primero de aquellos estados pero sí en el segundo.

El Hamiltoniano que describe la interacción está dado por (158):

$$\mathcal{H} = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 - I_-^2) \right] \quad (1.14.)$$

donde I_+ y I_- son los operadores 'corrimiento' (8), I_z proyección del operador de spin sobre un eje z de cuantificación, y

$\eta = V_{xx} - V_{yy} / V_{zz}$, siendo V_{ii} las componentes del tensor gradiente de campo, diagonalizado y tales que cumplen con la ecuación de Laplace y que $V_{zz} = eq$. Además $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ de modo que $0 \leq \eta \leq 1$.

Los autovalores de la ecuación anterior son:

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (1.15.)$$

en donde m_I es el número cuántico magnético. Se puede apreciar que aquellos estados que sólo difieran en el signo de m_I permanecen degenerados.

El gradiente de campo puede ser considerado como suma de dos contribuciones(88): i) la electrónica, y ii) de iones vecinos. La contribución electrónica se puede computar en dos partes: a) la de las capas completas y b) la de las capas incompletas. La primera es nula en la aproximación de campos centrales pero puede distorsionarse por polarización por los electrones de valencia y las cargas de la red. La segunda puede variar de caso a caso, según ^{que} la simetría de los iones que rodean al núcleo rompa en mayor o menor grado la degeneración de los orbitales d . La contribución de la red puede ser calculada si se conoce la estructura cristalina con gran precisión y si se puede asignar a cada sitio de la red una carga definida.

Se han hecho estudios cuantitativos de la separación cuadrupolar, la mayoría de los cuales parten de la simplificación de considerar sólo la parte electrónica, siendo el único rol de los átomos ligantes el de disminuir la simetría, rompiendo la degeneración de los niveles d del átomo central, cuyo núcleo sufre la transición Mössbauer. Si se considera la aproximación anterior, es decir, que la principal contribución a la separación cuadrupolar es debida a los electrones, se podrá tener una idea del orden relativo de las separaciones cuadrupolares en complejos pseudo-octaédricos, si se parte de los diagramas de Tanabe-Sugano (142) que correlacionan la interacción cristalina y la electrostática.

La configuración electrónica $d^5(Fe^{3+})$ da lugar a dos estados fundamentales (76) distintos: 6A_1 para la estructura de alto spin y 2T_2 para la de bajo spin. Recordando que una distribución que puebla igualmente cada uno de los orbitales d es de simetría esférica, se debe esperar para un complejo de alto

spin una contribución nula de los orbitales de valencia a la separación cuadrupolar, de modo que la red es responsable por todo el gradiente de campo, intensificado por un factor del orden de siete por el efecto antipantalla de Sternheimer(139).. La variación muy pequeña de ΔE_Q con la temperatura ha sido adjudicada a una contracción diferente según dos ejes cristalográficos (23). En el caso del hierro trivalente de bajo spin, existe un ΔE_Q no nulo. A priori, como los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} permanecen degenerados entre sí en simetría octaédrica perfecta, se debería esperar un gradiente nulo(32,98) pues la población de los tres orbitales sería igual debido a la indistinguibilidad que surge de la degeneración mencionada. Sin embargo se encuentra, como se ha dicho, que en general existe un ΔE_Q no nulo para estos compuestos(Ver tabla 1.3.4.). Esto se podría deber a la existencia de una deformación que rompiera la degeneración, debida a un efecto Jahn-Teller, previsto para una configuración t_{2g}^5 (34,121). Para la configuración d^6 (Fe^{2+}) en el caso de alto spin(estado fundamental 5T_2) cabe esperar una separación cuadrupolar de considerable magnitud pues a la distorsión originada en el ya citado efecto de Jahn-Teller, se une posiblemente un mecanismo de polarización de spins (43,139).

Los niveles originados en la disminución de simetría se pueblan con un criterio estadístico, determinado por el factor de Boltzman, $\exp(-W/kT)$ donde W es la separación de los niveles. Esto implicaría que a temperatura suficientemente alta la separación cuadrupolar debe desaparecer pues los niveles estarían igualmente poblados produciendo un efecto similar al que se presentaría si la coordinación fuese perfectamente octaédrica. Algo así parece suceder aunque los datos existentes no permiten dilucidar el problema completamente pues el rango de temperaturas sobre el cual se han efectuado mediciones es bastante restringido (97).

Para Fe^{2+} , el estado el estado fundamental es 1A_1 , de modo que se esperaría una separación cuadrupolar nula en base a los

argumentos ya expuestos.

Hasta ahora se ha discutido sólo el efecto de la esfera de coordinación. Cabe ahora preguntarse qué pasa cuando se varía el catión asociado a un dado complejo aniónico. El efecto es secundario, como es razonable suponer, pero existe como se puede apreciar si se compara el $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ y el $Zn[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (Tabla 1.3.4.). El Zn debe producir una unión más covalente con el ión complejo, de modo que se produce una delocalización mayor en este caso que en el del complejo con K^+ , de modo de aumentar el gradiente. Los ejemplos de la Tabla 1.3.4. muestran también como el reemplazo de un ligante en un complejo octaédrico trae aparejado una variación en la separación cuadrupolar respecto del complejo sin sustituir.

Se mostrará a continuación que bajo ciertas condiciones los dos picos causados por la interacción cuadrupolar pueden ser de distinta intensidad (158).

Si θ es el ángulo que forma el eje de cuantificación con el de mayor simetría de la molécula, la dependencia angular de la intensidad de las transiciones estará dada por (64):

$$\begin{array}{ll} \pm 3/2 \text{-----} \pm 1/2 & I \propto 3/2(1 + \cos^2 \theta) \\ \pm 1/2 \text{-----} \pm 1/2 & I \propto 1 + 3/2 \sin^2 \theta \end{array} \quad (1.16)$$

para el caso del Fe^{57} .

Debe destacarse que no hay ningún ángulo θ en el cual desaparezca una de las líneas y que el promedio sobre una esfera, que está implícito en una muestra policristalina orientada al azar, es igual para ambas transiciones, de modo que ambos picos serán de igual intensidad para una muestra de ese tipo. En este razonamiento se ha supuesto tácitamente que el factor de Lamb-Mössbauer era independiente del ángulo. Si esto no fuera cierto y la fracción de eventos libres de retroceso fuera anisotrópica respecto de los ejes cristalinos(64), la dependencia angular de las intensidades sería:

$$I_1 \propto [3/2(1 + \cos^2 \theta)] f(\theta) \quad \text{e} \quad I_2 \propto [1 + 3/2 \sin^2 \theta] f(\theta) \quad (1.17)$$

TABLA 1.3.4.

Separaciones cuadrupolares y corrimientos isoméricos (respecto de ferrocianuro de potasio) para diferentes complejos de hierro. (18,80)

	ΔE_Q (cm/s)	I.S. (cm/s)
Fe^{2+} spin bajo		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0 ± 0.005	0 ± 0.005
$[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{Na}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0	-0.007
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.183	-0.024
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.193	-0.025
Fe^{2+} spin alto		
$[\text{FeC}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.178	0.128
Fe^{3+} spin bajo		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{K}_3$	0.025	-0.008
Fe^{3+} spin alto		
$[\text{FeF}_6] \text{K}_3$	0	0.047

cuyo promedio para muestras policristalinas, es decir sobre todos los ángulos, diferirá en general para ambas transiciones. Los dos picos no serán pues, en general, de intensidad igual. Esto es lo que se conoce con el nombre de efecto Gol'danskii. (Fig. 1.3.2.)

1.3.3.3. Estructura hiperfina magnética

Los niveles nucleares entre los cuales se producen las transiciones están caracterizados por números cuánticos de spin nuclear I . Esos niveles, en presencia de un campo magnético H , se desdoblan en subniveles que corresponden a distintas orientaciones de I respecto del campo magnético, es decir diferentes valores de m , número cuántico magnético.

El Hamiltoniano de la interacción es:

$$\mathcal{H} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (1.18.)$$

donde μ_n es el magnetón nuclear y g el factor giromagnético.

Los niveles de energía resultantes son :

$$E_m^I = -g\mu_n H m \quad (1.19.)$$

En la figura 1.3.7. se esquematiza el caso del Fe^{57} , agregándose el valor del factor giromagnético para ambos estados (130).

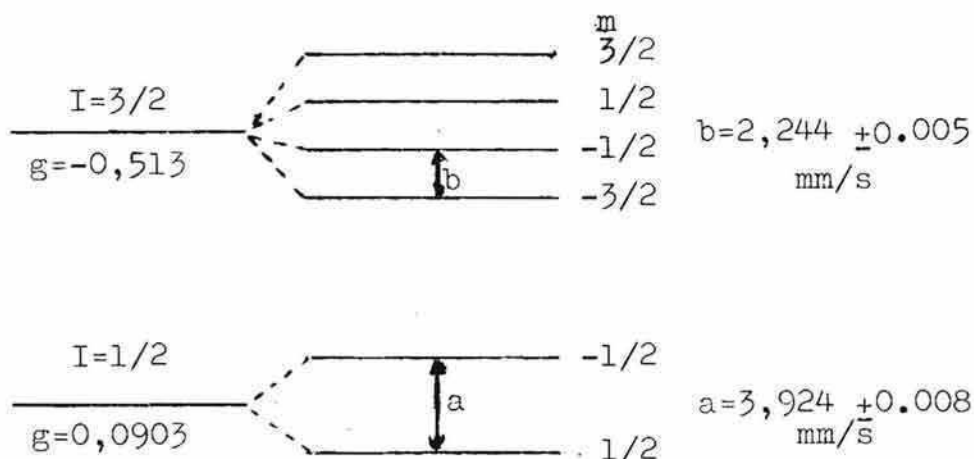


Fig. 1.3.7. Interacción magnética para Fe^{57}

Como se puede apreciar, si se parte de una fuente cuyo espectro de emisión está dado por una sola línea y se tiene un absorbente con un campo magnético, se observarán varias líneas. Este hecho sirve para estudiar momentos magnéticos nucleares o propiedades magnéticas de sólidos. El número de líneas para el caso del Fe, debido a la regla de selección $\Delta m = \pm 1, 0$, es de seis y su espaciado está relacionado con la separación del estado fundamental, a , y la del estado excitado, b , cuyos valores se dan en la figura 1.3.7.

En el presente trabajo se ha utilizado la estructura hiperfina magnética para la calibración de la escala de velocidades del espectrómetro. Se mide la separación en canales (vide supra) de los picos de un espectro de Fe metálico, que presenta estructura hiperfina como se puede ver en la figura 1.3.8., y se relaciona con la separación de esos picos que es función de los parámetros a y b arriba mencionados. Como por construcción la escala de velocidades del equipo es lineal, es inmediato hallar a qué incremento de energía (o velocidad) corresponde un canal.

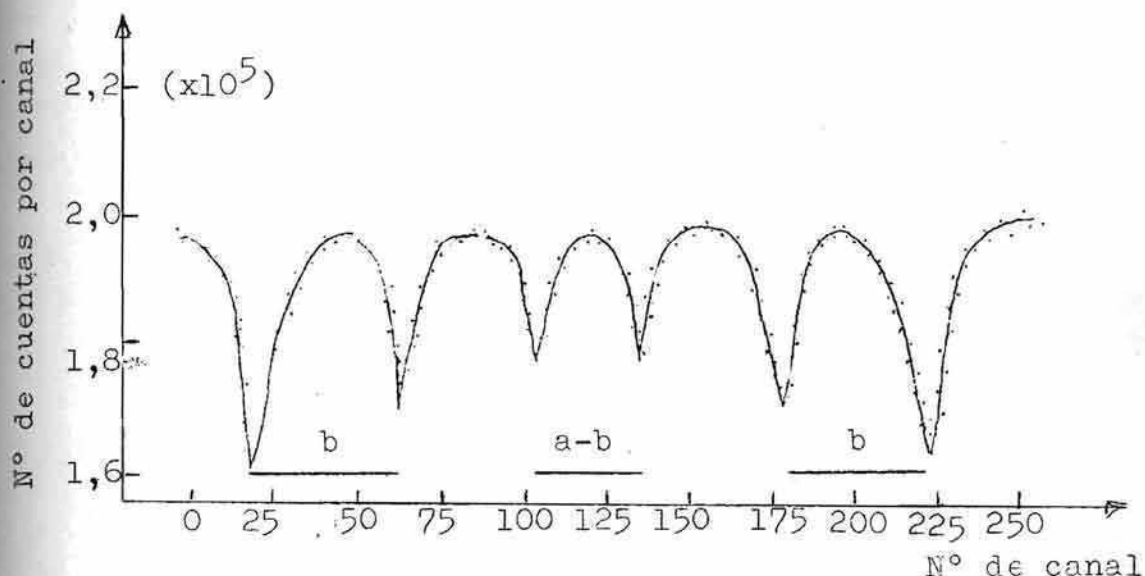


Fig.1.3.8. Espectro Mössbauer de hierro.

II. NITROSIL BIS DITIOCARBAMATOS DE HIERRO (II)

2.1 Estructura cristalográfica

La estructura cristalográfica de los nitrosil bis ditiocarbamatos de Fe(II), $[(R_2NCS_2)_2FeNO]$ no se conoce en detalle(7). No hay sin embargo ninguna razón para suponer que su estructura sea muy diferente de la del nitrosil NN dimetilditiocarbamato de cobalto (II), $[(CH_3)_2NCS_2]_2CoNO$ como parece corroborarlo el estudio preliminar de aquellas sustancias, efectuado por Owston (123). Para el complejo de cobalto arriba mencionado Alderman et al. hallaron que los átomos de azufre son coplanares entre sí, formando la base de una pirámide cuadrada en cuyo otro vértice está el grupo NO (2,3). El átomo de cobalto está situado por encima del plano de los átomos de azufre, a una distancia de 0,54 Å y sobre el eje principal de la pirámide, para minimizar la repulsión ligante-ligante (62).

El eje C_{∞} del grupo NO libre forma un ángulo de $139^\circ \pm 5$ con el eje de la pirámide, tal como puede verse en la figura 2.1.1. En base a los restantes datos cristalográficos de aquellos trabajos se puede concluir que los ligantes ditiocarbamatos son coplanares con el átomo de cobalto pero no entre sí.

De lo dicho hasta ahora surge que la simetría puntual en el sitio del átomo de hierro es C_{4v} si sólo se toma en consideración sus primeros vecinos inmediatos, los átomos de azufre y el grupo NO, supuesto idealmente de simetría esférica(48).

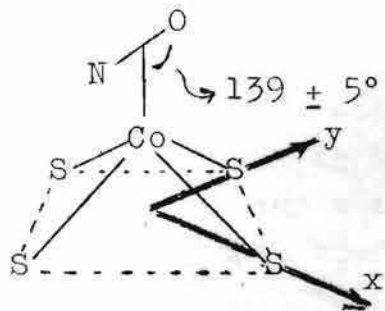


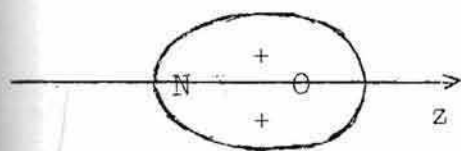
Fig.2.1.1. Estructura de la esfera de coordinación del átomo de cobalto en $[(CH_3)_2NCS_2]_2CoNO$.

Si por el contrario, se consideran las uniones C-S, la simetría se reduce a C_{2v} . Esta asignación de simetría tampoco es valedera si se considera al grupo NO con su simetría real. En este caso la simetría de la molécula es C_1 . Por razones de comodidad se considerará que la molécula pertenece al grupo C_{4v} o en el peor de los casos, C_{2v} .

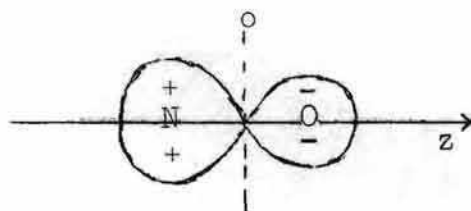
Quizá pueda causar extrañeza que el grupo NO esté alabeado con respecto del eje principal de la pirámide; sin embargo si se considera con cierto detalle la forma de los orbitales del NO, se comprenderá la razón de esta estructura (68). Figura 2.1.2. Como se puede apreciar en la figura 2.1.3. en forma cualitativa, si el NO estuviera directamente sobre el eje C_{4v} habría un buen recubrimiento de orbitales π , pero no de orbitales σ . En efecto estarían enfrentadas porciones de distinto signo de los orbitales σ del NO y d_{z^2} del metal lo que conduce a recubrimientos pequeños o nulos (35). Si por el contrario el NO estuviera alabeado respecto del eje cuaternario, disminuye la estabilización por unión π pero aumenta la debida a unión σ , llegando a un compromiso como el que existe en el compuesto de cobalto citado más arriba y que maximiza la estabilidad de la unión (72, 107).

2.2 Estructura electrónica

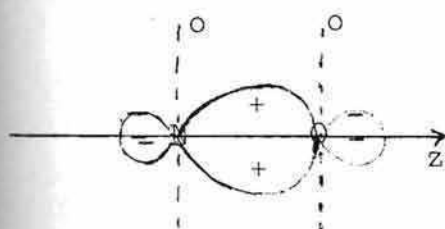
Los primeros estudios espectroscópicos de estos compuestos fueron realizados por Gray et al. (70) sobre el derivado metílico. Estos autores postulan un esquema de niveles energéticos para complejos del tipo ML_5NO o ML_5CO (donde M=metal y L=ligante) y como caso extremo lo aplican al $[(CH_3)_2NCS_2]_2FeNO$. Se puede decir cualitativamente que en estos compuestos existe una fuerte unión π axial (69, 144) como se hará evidente en el transcurso de este trabajo. Esta unión π se ha hecho tan preponderante, al punto que su efecto se traduce en la eliminación de un (hipotético) ligante de la posición trans respecto del NO. Este efecto recibe habitualmente el nombre, en Química Inorgánica, de "efecto trans" (12).



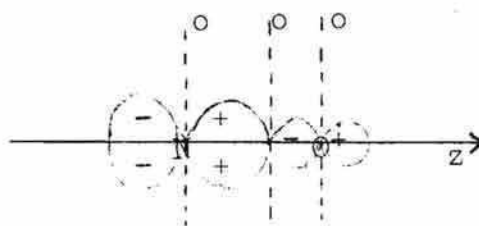
σ_b



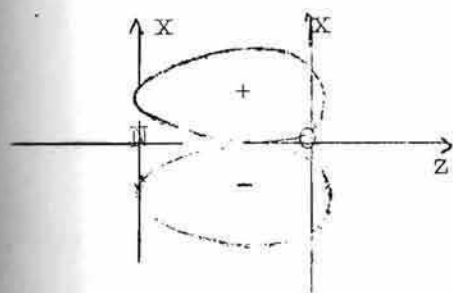
σ^*



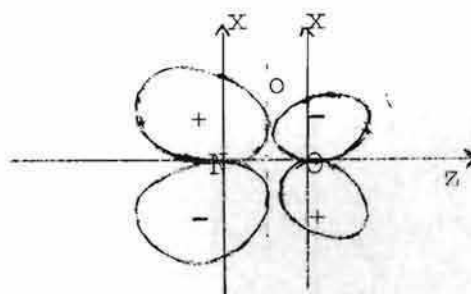
π_b



π^*



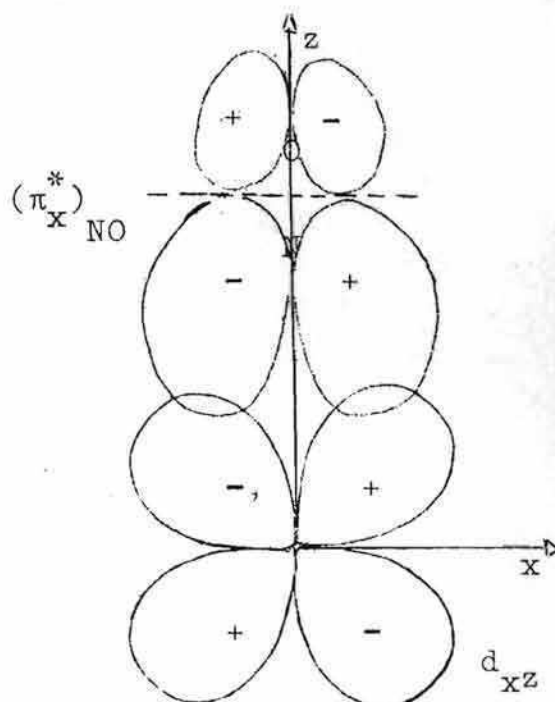
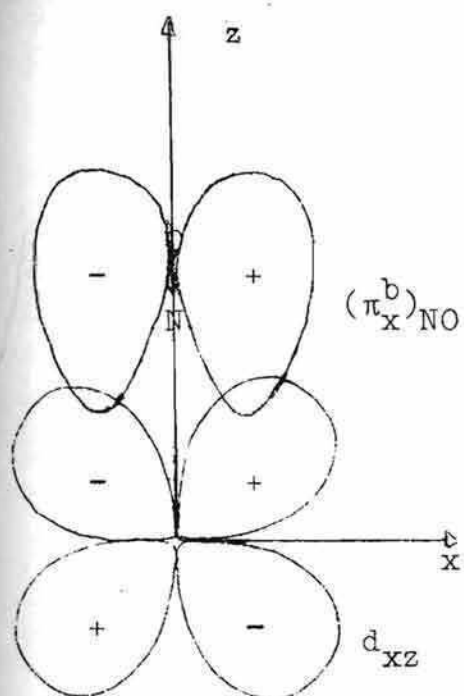
π_b



π^*

Los orbitales π_y son equivalentes a los π_x .

Figura 2.1.2. Orbitales moleculares del NO.



Unión π_X (plano xz). Id. plano yz

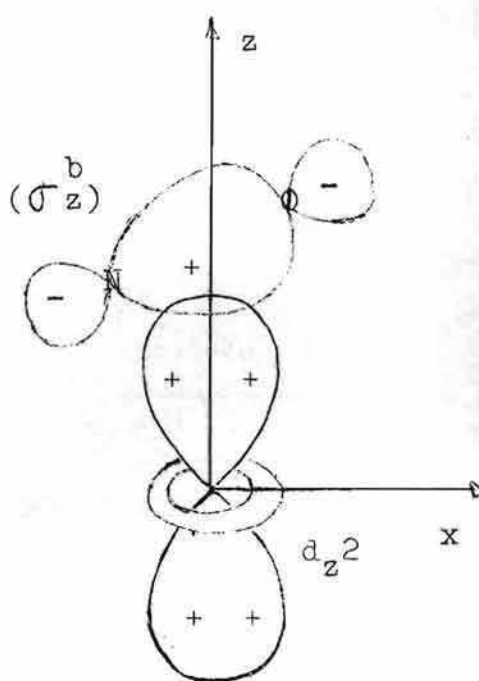
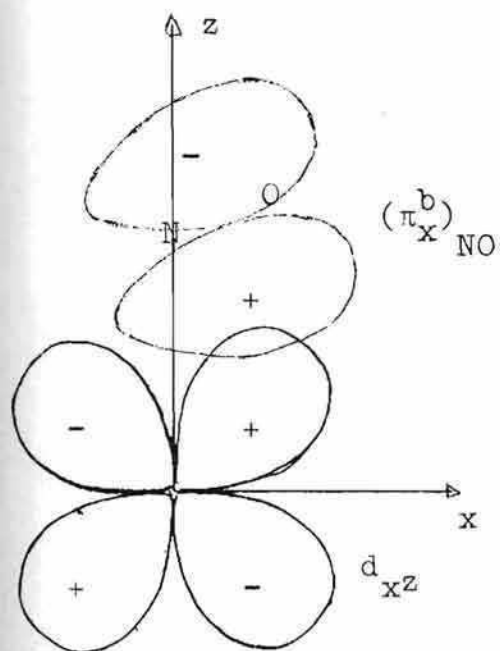


Figura 2.1.3. Orbitales de unión Fe-NO.

El esquema citado, de Gray et al., que se puede ver en la figura 2.2.1., también cumple con los requerimientos cualitativos enunciados por Gray y Ballhausen (69), de que en general se puede ignorar la unión π ecuatorial, metal-ligante, en complejos del tipo ML_5L' .

En el caso presente, una explicación cualitativa para poder dejar de lado la unión π en el plano xy, debe buscarse en la incapacidad del metal para poder participar simultáneamente, por causas energéticas, en uniones π con el grupo NO y los átomos de azufre. Si se recurre a un esquema simplista, (165), en el cual se asimilan las energías de los niveles a los potenciales de ionización, es decir ^{si} se desprecian diferencias de repulsión interelectrónica en distintos niveles, se

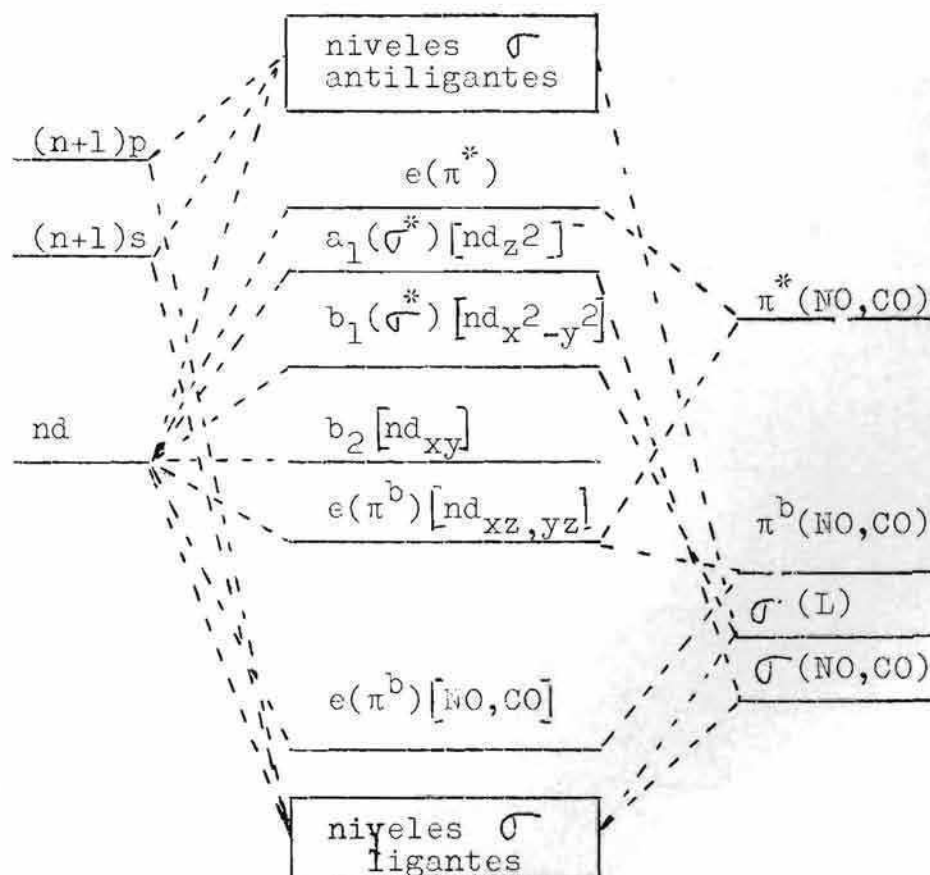


Fig.2.2.1. Esquema de orbitales moleculares para ML_5NO o ML_5CO

encuentra que cuanto mayor es el potencial de ionización de un nivel (o sea cuanto más estable es) tanto más estable es el orbital molecular ligante que forma con el metal (Ver figura 2.2.2.) Los datos, que junto a este argumento sirven para reafirmar lo expresado más arriba, son (9):

- a) potencial de ionización de un electrón en el orbital π_{NO} : 120.000 cm^{-1} .
- b) potencial de ionización de un electrón en el orbital π del azufre; 94.000 cm^{-1} .

La diferencia no es, sin embargo, suficientemente grande como para poder dejar de lado totalmente la unión π planar. Esta hipótesis, que se usó originalmente para explicar algunos hechos experimentales, cuando sólo se disponía del esquema de orbitales de Gray et al., se ve confirmada por el diagrama de niveles calculado por Manoharan y Gray (113) para el ión nitroprusiato, (Figura 2.2.3.) y que se puede aplicar cualitativamente a los sistemas bajo estudio por ser éstos de la misma simetría que aquél ión. Por esta razón se ha dejado de lado el diagrama cualitativo de Gray et.al. y sólo se empleará el de Manoharan-Gray.

En este esquema también una unión Fe-NO muy fuerte determina los hechos salientes del diagrama de niveles. El orden de los

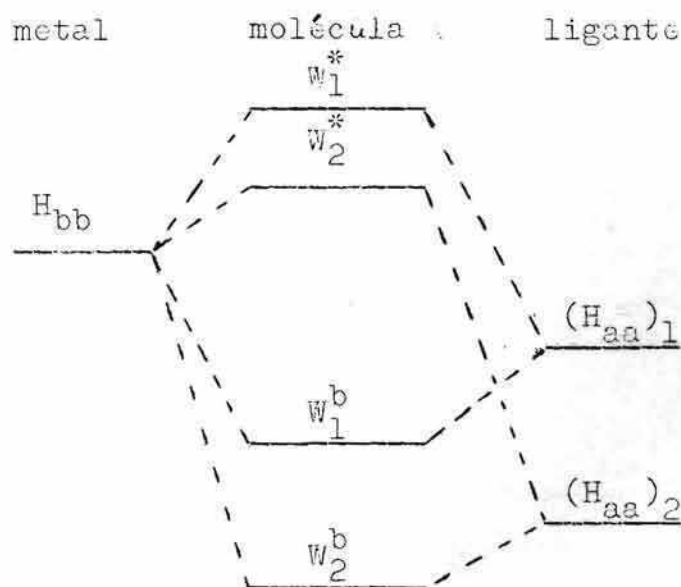


Fig.2.2.2. Estabilidad de los orbitales moleculares en función del potencial de ionización de los ligantes.

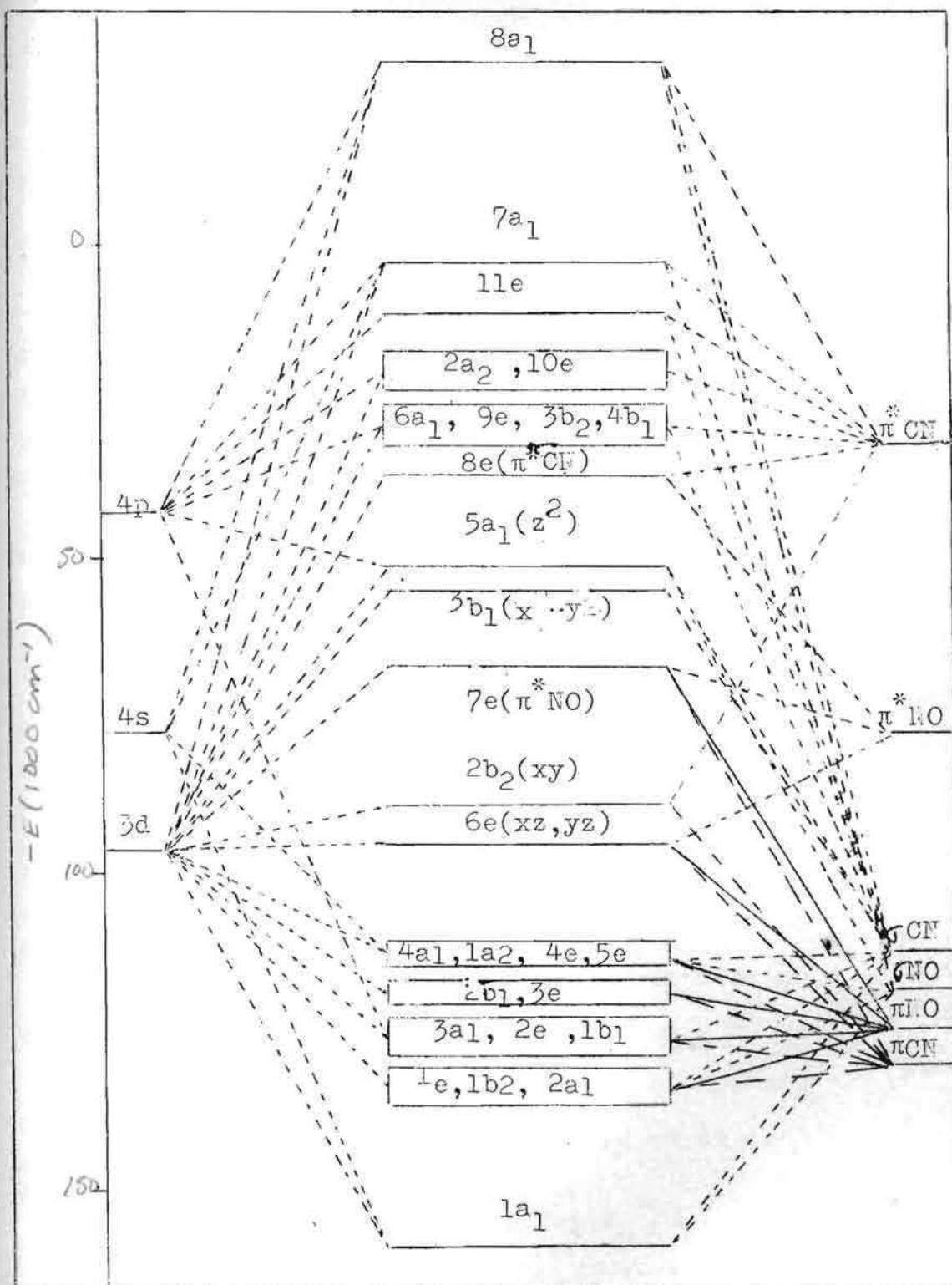
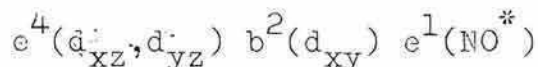


Fig.2.2.3. Diagrama de orbitales moleculares para el ión nitroprusiato, según Manoharan y Gray (113).-

niveles d del metal es el siguiente: $z^2 > x^2 - y^2 > xy > xz, yz$ pero, y esto es lo importante de este esquema, el cálculo muestra que hay un orbital de simetría e , proveniente de una mezcla de orbitales d_{xz} y d_{yz} del Fe y del π^* del NO, con gran predominio de este último, que se intercala entre el d_{xy} y el $d_{x^2-y^2}$. El estado fundamental es entonces, para los nitrosil-bis ditiocarbamatos de Fe(II):



Las transiciones electrónicas se producirían a un orbital molecular, de simetría e , formado principalmente por contribuciones de los orbitales $4p$ del metal y π y π^* del NO. El orbital molecular a que se está haciendo referencia no es el menor estado excitado concebible pues por debajo de él están situados los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, como se puede ver en la figura correspondiente. Sin embargo las transiciones que presentan los nitrosil bis ditiocarbamatos de Fe(II), que se encuentran resumidas en la tabla 2.2.1., son demasiado intensas como para ser consideradas como transiciones entre orbitales d , las que por requerimientos de la Mecánica Cuántica están prohibidas(48).

TABLA 2.2.1.

Bandas de absorción del nitrosil NN dimetil ditiocarbamato de Fe (II) en el rango de 30.000 a 15.000 cm^{-1} (70).

17.100 cm^{-1}	$\xi^* = 1.200$ en benceno
20.900 cm^{-1}	$\xi = 1.900$ en benceno
27.500 cm^{-1}	$\xi = 5.750$ en acetona
28.900 cm^{-1}	$\xi = 5.750$ en acetona

* ξ = coeficiente de extinción molar (79).

Se puede argumentar sin embargo, que siendo los orbitales de tipo molecular, es decir formados por mezclas con orbitales

de los ligantes, se podría dar la eventualidad antes mencionada. Un razonamiento puramente cualitativo, que sigue los mismos lineamientos enunciados al discutir el diagrama de Gray, muestra que al pasar de la sustancia que discuten los autores, ión nitroprusiato, a las que se están estudiando acá, los orbitales $5a_1$ y $3b_1$ deben disminuir su energía, por lo que no darían cuenta de aquellas bandas, pero sí de la que está situada en el infrarrojo cercano (12.500 cm^{-1} , $\xi = 8,3$ en acetona, (70)) que es poco intensa y que por lo tanto sí puede ser adjudicada a una banda d---d.

En este trabajo se han estudiado entre otros, el espectro en el visible, ultravioleta e infrarrojo cercano, de los nitrosil bis ditiocarbamatos de Fe(II), con sustituyentes metilo, etilo, iso-propilo y fenilo. No se ha podido encontrar ninguna variación en la posición de las bandas de absorción, lo que es razonable dado que se trata de bandas de transferencia de carga, que de por sí son muy anchas. Por otra parte la banda debida a la transición "d---d" que debería ser sensible a pequeñas variaciones en el campo ligante, se ve afectada por "colas" de las bandas de transferencia de cargas y sobretonos de las frecuencias de vibración, que enmascaran cualquier efecto que pudiera existir.

El diagrama de Manoharan-Gray, cuya aplicación, se repite, sólo es cualitativa en este estudio, predice correctamente que las sustancias que se discuten son paramagnéticas, con un sólo electrón sin aparear, tal como lo hallaron experimentalmente Cambi et al. (27).

Estos compuestos habitualmente (34,38,70) son considerados como conteniendo el ión NO^+ aunque recientemente R.D.Feltham ha postulado (49,51) que, al igual que muchos otros compuestos para los que se hace la misma hipótesis, deben ser considerados como conteniendo el ión NO^- , es decir ^{que} su fórmula sería:

$[(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2\text{Fe}^{3+}(\text{NO}^-)]$. Esto está parcialmente de acuerdo con lo que se dirá en la sección siguiente.

2.3. Espectroscopía de infrarrojo

Existen dos trabajos solamente (36,120) que estudian los espectros infrarrojos de ditiocarbamatos aunque ninguno de ellos estudie especialmente los nitrosil bis ditiocarbamatos de Fe(II). A los fines del presente trabajo interesan en forma excluyente sólo dos de las bandas de los citados complejos, a saber las que corresponden a los estiramientos de las uniones N-O y C-N. El esquema de un espectro típico de un nitrosil bis ditiocarbamato de Fe(II) se ve en la figura.2.3.1.

La banda intensa que se encuentra en la zona de los 1.500 cm^{-1} en todos los ditiocarbamatos, sean iónicos como las sales sódicas de los ácidos ditiocarbámicos, o covalentes como las sustancias bajo estudio, ha sido asignada³⁶ al estiramiento de la unión C-N polar, con considerable carácter de doble enlace. Esto implica que existe una fuerte contribución a la estructura de la forma (a) de la figura 2.3.2.. Esto ya había sido advertido por Van der Kerk(145-147) en base a teorías que hacen al comportamiento de los ditiocarbamatos como fungicidas. Estos autores postulan que el comportamiento más activo de los metil ditiocarbamatos respecto de sus homólogos superiores (donde los sustituyentes son: etilo, n-propilo o n-butilo), se debía adjudicar al hecho que la actividad fungicida depende de la existencia de la estructura canónica (a) y que ésta contribuye en for-

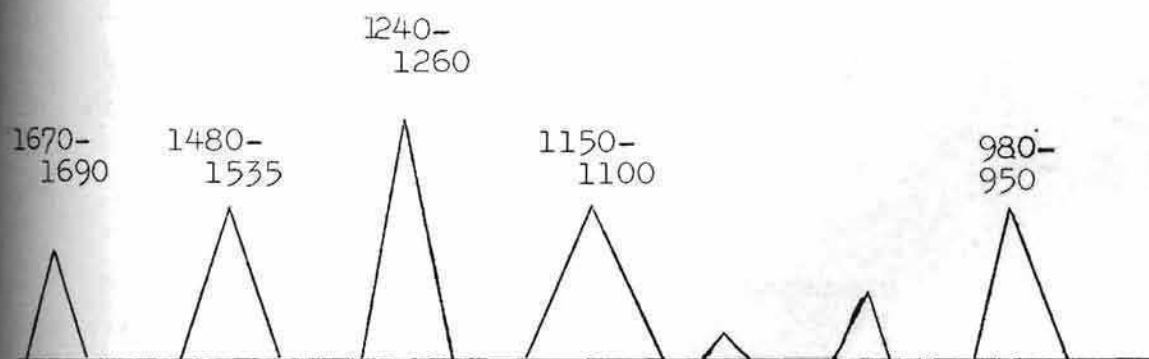
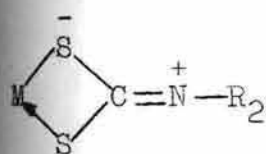
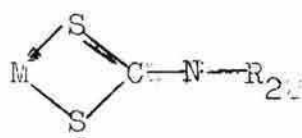


Fig.2.3.1. Esquema típico del espectro infrarrojo, en el rango $900-1.700\text{ cm}^{-1}$, de un nitrosil bis ditiocarbamato de Fe(II).

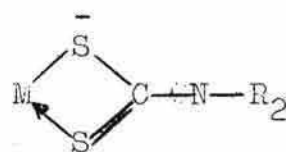
Se da indicación de la forma de las bandas y de la frecuencia.



(a)



(b)



(c)

Fig.2.3.2. Formas tautoméricas del grupo ditiocarbamato.

ma decreciente a medida que el sustituyente es un miembro superior de la serie. En aquellos trabajos no se da ninguna evidencia física o química para apoyar la hipótesis enunciada.

En el presente trabajo se han encontrado los siguientes valores para las frecuencias (en cm^{-1}) de los estiramientos C-N y N-O:

TABLA 2.3.1.

Frecuencias de estiramiento C-N y N-O (en cm^{-1})
para nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro(II)

Sustituyente en el ligante	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{N-O}}$
Metilo	1533 \pm 10	1684 \pm 10
Etilo	1501	1682
iso Propilo	1484	1677
Fenilo	1481	1693

Tres hechos son evidentes inmediatamente a partir de estos valores:

1) Que ha habido una variación de las frecuencias de estiramiento C-N y N-O, de modo que el efecto de los sustituyentes se ha transmitido a través de una cadena de hasta cinco átomos, N-C-S-Fe-N. Un hecho similar ya había sido encontrado

por Earnshaw et al.(45) para compuestos del tipo que se muestra en la figura 2.3.3.,variando sustituyentes en las posiciones 3,5 y 7, y por Chatt et al.(36) para los dibutilditiotiocarbato de cobre, $[\text{Cu}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]$ con sustituyentes R metilo,etilo, n-propilo, n-butilo e iso-propilo.

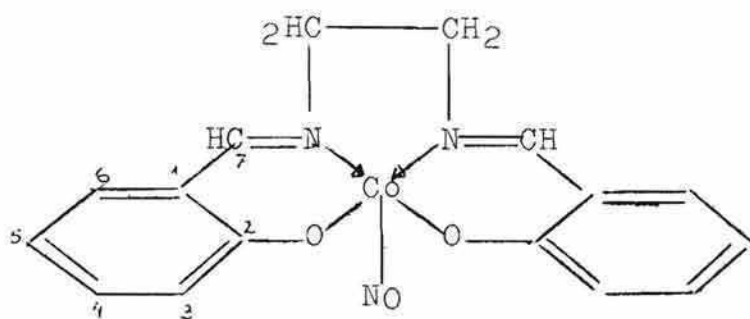


Fig.2.3.3. Derivados de la base de Schiff, estudiados por Earnshaw (45).

- 2) Que hay cierto orden en esos valores a pesar que el error que afecta las medidas es de orden similar a las variaciones encontradas.
- 3) Que el efecto se ha debilitado; la variación de la frecuencia es mayor para el estiramiento C-N que para el N-O. Esto está de acuerdo con el criterio general que el efecto inductivo de los sustituyentes se diluye a medida que se aleja del punto donde se originó la perturbación (89).

La interpretación de estos valores se puede efectuar mediante el concepto de efecto inductivo, es decir la capacidad de ceder electrones de algunos radicales en comparación con un patrón arbitrario de referencia, elegido en general como el átomo de hidrógeno (89).

Este efecto aumenta en el sentido metilo < etilo < iso-propilo, lo que equivale a decir que la electronegatividad (126) disminuye en igual sentido, para el sustituyente.

En aquel mismo orden sería el incremento de la cesión electrónica de la unión C-N a los átomos de azufre, (y de éstos al hidrógeno).

ro, como se verá luego). Esto está de acuerdo con la disminución de la frecuencia de estiramiento C-N en el orden metilo > etilo > isopropilo, y con la disminución de la frecuencia N-O en el mismo sentido, puesto que la mayor contribución de electrones de los ligantes planares, se traduce en una mayor población del orbital π^* del NO (con la consiguiente disminución de frecuencias).

Fárrafo aparte merece el caso del derivado con sustituyente fenilo, donde el efecto mesomérico quita densidad electrónica a la unión C-N (89) por lo que disminuye la frecuencia de estiramiento. Este efecto parece extenderse hasta el grupo nitrosilo donde, por las razones ya expuestas, una disminución de la densidad electrónica aumenta la frecuencia de estiramiento.

Estos datos corroboran las conclusiones que hay que sacar del diagrama de Manoharan-Gray, de que no es posible eliminar la unión π ecuatorial, tal como lo supusieron originalmente Gray y Ballhausen(69). Más cercano a la realidad sería contemplar para estos compuestos un sistema anular, formado por cuatro átomos, $C(S)_2Fe$, con uniones π , tal como lo postulan Gray y Billig (71) para compuestos planares.

Debe señalarse que el efecto mesomérico, utilizado para explicar las frecuencias de estiramiento C-N y N-O del fenil derivado, probablemente no sea el único efecto importante, pues otros parámetros, que se discutirán más adelante, no pueden ser explicados satisfactoriamente con esta sola hipótesis.

Un hecho muy interesante sería evitar de trabajar en fase sólida, donde las interacciones intermoleculares(36) pueden enmascarar los pequeños efectos que se trata de estudiar. Aquel tipo de efectos debe ser el que predomina en muchas mediciones y da lugar a valores tan disímiles entre sí como los que dan J. Lewis et al. (108) y Gray et al. (70) para el estiramiento N-O en el etil y metil derivado (1673 y 1735 cm^{-1} respectivamente). Esta diferencia es inverosímil para variaciones tan pequeñas en el ligante. Para evitar estos problemas se ha es-

tandarizado la preparación de las muestras empleadas en la espectroscopía de infrarrojo. (vide infra).

Se hará un último comentario vinculado a este tipo de espectroscopía. Ya se ha mencionado que en general (34,37,70) estos compuestos se postulan como del tipo $[\text{Fe}^+(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2\text{NO}^+]$. Sin embargo si se compara la frecuencia de estiramiento del grupo NO en estos complejos (aproximadamente 1700 cm^{-1}) con la del NO gaseoso (que es de 1876 cm^{-1} (133)), con la del NO^+ (que es de 2275 cm^{-1} (117)) y la del grupo NO^- (que es de 1045 cm^{-1} (108)), se ve que el citado grupo lleva una carga parcialmente negativa, debida al mecanismo de "retrodonación" (34) de electrones. Esto coincide con lo afirmado por Feltham (49-51) y Jezowska (93). Curiosamente a este mismo resultado se puede llegar mediante un groserísimo análisis de la población de los niveles electrónicos, usando el esquema de niveles de Manoharan y Gray, con las mínimas modificaciones (eliminación de niveles debidos al grupo CN axial tomar en cuenta que los ligantes son átomos de azufre, etc.)

2.4. Resonancia paramagnética electrónica.

El espectro de resonancia paramagnética electrónica (124) de estos compuestos, consta de tres picos de absorción situados a g, factor giromagnético, aproximadamente igual a 2 y originados por la interacción hiperfina entre el electrón sin aparear y el spin nuclear del átomo de nitrógeno (perteneciente al grupo NO). (Figura 2.4.1.). La existencia de tres líneas de resonancia es razonable debido a que el spin nuclear del N es uno y ser el Hamiltoniano de esta interacción hiperfina de la forma $A\bar{I}.\bar{S}$ donde \bar{I} y \bar{S} son respectivamente los operadores de spin nuclear y electrónico y A la constante de acoplamiento.

Los autovalores del Hamiltoniano aquél son:

$$Am_I m_S$$

donde m_I y m_S son los autovalores de las proyecciones de aque-

llos operadores según un eje de cuantificación. Debido a que la regla de selección para transiciones dipolares magnéticas es $\Delta m_s = 1$, habrá tres frecuencias de resonancia pues m_I puede tomar los valores comprendidos entre 1 y -1. Para el presente caso 1 vale 1, como ya se dijera más arriba.

Los resultados obtenidos se tabulan en la tabla 2.4.1.

TABLA 2.4.1.

Parámetros de los espectros de resonancia paramagnética electrónica de nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro (II). T= 300 °K

Sustituyente en el ligante	Separación de la estructura hiperfina	factor giro-magnético g
metilo	12,41±0,04 gauss	2,041±0,004 [#]
etilo	12,68	2,040
isopropilo	12,93	2,038
fenilo	12,35	2,042

Gray et al. dan los valores de 12,5 gauss y g=2,04 (70)

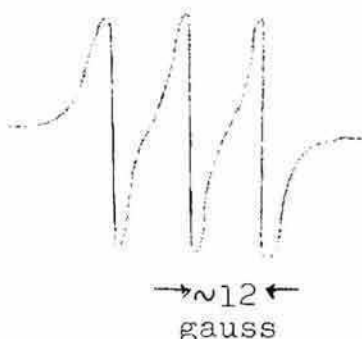


Figura 2.4.1. Típico espectro de resonancia paramagnética electrónica de un nitrosil bis ditiocarbamato de Fe(II).

Los valores crecientes de separación de la estructura hiperfina en el sentido metilo a isopropilo, son coherentes con la idea expuesta de un aumento del efecto inductivo, y consiguiente traslado del efecto hacia el grupo NO.

El valor bajo de ese mismo parámetro para el compuesto con sustituyente fenilo es coherente con la explicación dada anteriormente, de delocalización por unión π .

Debe notarse que ésta es la única técnica espectroscópica empleada, en la cual la variación de uno de los parámetros en la serie de compuestos es mayor que el error experimental.

Los valores del factor giromagnético g no tienen una interpretación inmediata al nivel de este trabajo (1,10,13,70, 100,122,125). Todo lo que pudiera decirse acerca de ellos es meramente especulativo, puesto que para una interpretación completa debería contarse con los valores de las componentes del tensor g , que en este caso por la simetría del problema son dos: $g_{//}$ y g_{\perp} , donde la referencia paralelo y perpendicular se hace con respecto al eje principal de la molécula. Estos valores no pudieron obtenerse por dificultades en la obtención de los monocristales necesarios para esas mediciones. Se había intentado su crecimiento por algunos de los métodos clásicos de la literatura (83b), cuando por consejo de J. Danon (39b) se desistió de ello por haberlo intentado este autor en repetidas oportunidades sin éxito.

2.5. Efecto Mössbauer.

El espectro Mössbauer de estas sustancias consiste en dos picos, de intensidades un poco diferentes, originados por interacción cuadrupolar (figura 2.5.1.). La diferencia de intensidades de ambos picos debe atribuirse a la anisotropía de la fracción de eventos libres de retroceso, que lleva el nombre de efecto Gol'danskii (64), como ya se explicara antes.

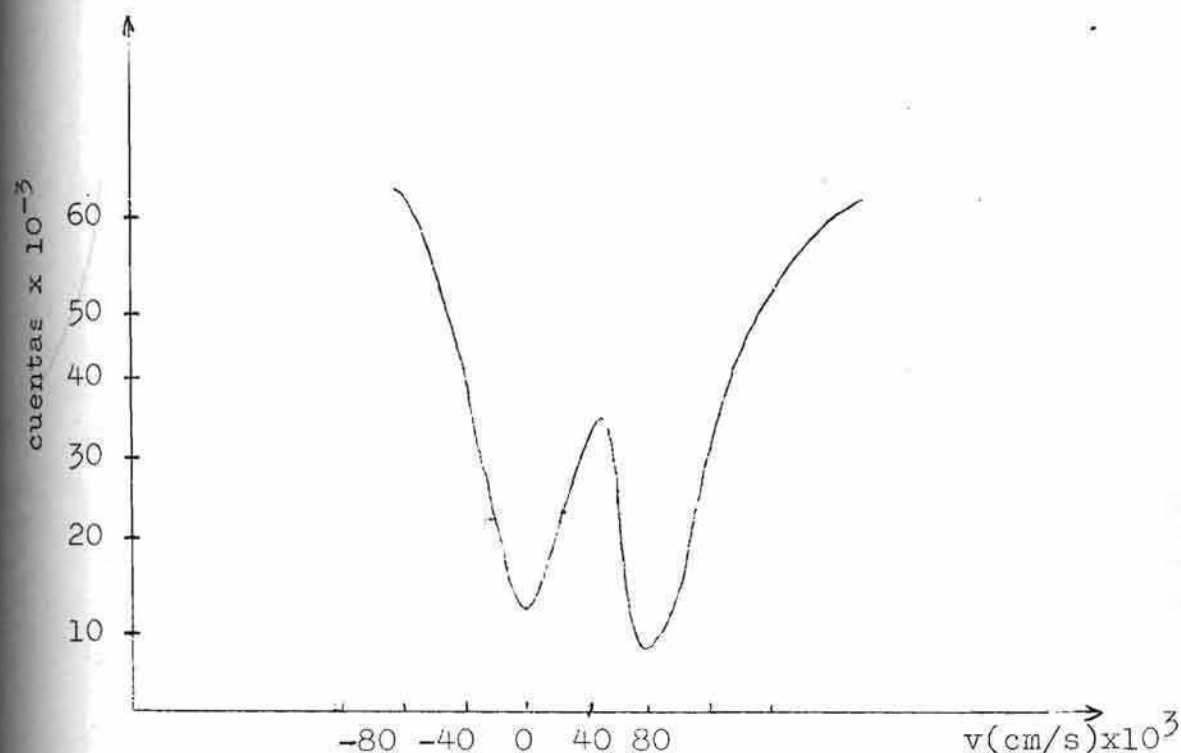


Figura 2.5.1. Espectro Mössbauer de un nitrosil bis ditiocarbamato de hierro(II).

El ancho de línea medio de los picos de resonancia llega a tener valores tan altos como 0,040 cm/s, es decir el doble del ancho mínimo teórico, que como se ha visto es 2Γ donde Γ es el ancho natural de línea. Las razones de este ensanchamiento deben buscarse en el ancho finito de fuente y absorbente, efectos térmicos e impurezas (158).

2.5.1. Corrimientos isoméricos.

Los datos de corrimientos isoméricos y separaciones cuadrupolares para estos compuestos se dan en la tabla 2.5.1.(55,57).

TABLA 2.5.1.

Parámetros de efecto Mössbauer de nitro-
sil bis ditiocarbamatos de hierro (II).

Sustituyente en el ligante	IS (cm/s)	ΔE_Q (cm/s)
metilo	$0,037 \pm 0,003$	$0,083 \pm 0,003$
etilo	0,040	0,070
isopropilo	0,043	0,072
fenilo	0,048	0,064

Los datos para los metil y etil derivados están en buen acuerdo con los publicados por Danon(38) durante la realización de este trabajo.

Los valores tabulados son típicos para complejos de Fe(II) covalentes tal como lo puntualizan Duncan y Golding(43).

El aumento del corrimiento isomérico al pasar del complejo con sustituyente metilo al que contiene el grupo fenilo requiere una explicación que implica dos fenómenos: a) un aumento de la densidad electrónica en el átomo de azufre, en el sentido metilo a isopropilo, trae aparejado el aumento en la población de los niveles 3d, especialmente de los d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} en el mismo orden. Esto a su vez implica que el apantallamiento aumenta en igual sentido, de modo que la densidad efectiva de electrones s que "ve" el núcleo de hierro disminuye en el orden metilo > etilo > isopropilo. Como se viera en el capítulo I una disminución de densidad s implica un aumento del IS.

b) el valor para el derivado con sustituyente fenilo sería anómalo con este razonamiento y no estaría de acuerdo con lo hallado por espectroscopía infrarroja. Una posible explicación totalmente coherente de este hecho no se ha encontrado. Se supone que para estos compuestos habrá que

hacer alguna modificación al esquema de orbitales moleculares, lo que es muy lógico si se piensa la enorme diferencia que existe entre estos complejos y el ión nitroprusiato. Una posibilidad digna de ser tomada en cuenta es la existencia de un sustancial aumento de densidad de electrones d (con el consiguiente descenso de la de electrones s y aumento de IS) debido a un mecanismo de hiperconjugación (7) de los sistemas π del núcleo bencénico y de la unión S-Fe. Sin embargo esto no está de acuerdo con la evidencia más reciente proveniente de la resonancia magnética nuclear (66) que señala que en tris ditiocarbamatos de Fe(III), que contienen grupos fenilos en los sustituyentes, hay una sustancial delocalización de electrones d hacia ellos, como ya se dijera al discutir las frecuencias anómalas de la vibración CN y NO del nitrosil bis difenil ditiocarbamato de Fe(II). En esta sustancia probablemente junto al mecanismo de delocalización de electrones existe también una menor contribución de electrones s a la unión. Un hecho similar fué encontrado por Schrauzer (135) en sistemas parecidos por métodos espectroscópicos convencionales.

Si se aplica el diagrama de correlación entre corrimientos isoméricos y población del orbital 4s (Figura 1.3.6.), se encuentra que la población del nivel 4s oscilaría entre un 80 y un 90%, valor que a la luz de los diagramas de orbitales moleculares es excesivo. Este error proviene de que el diagrama desprecia los efectos de covalencia entre orbitales d del metal y orbitales llenos de los ligantes.

La consistencia interna del tratamiento que se está efectuando se puede apreciar en los gráficos de las frecuencias de estiramiento C-N y N-O y de la estructura hiperfina en función del corrimiento isomérico (figuras 2.5.2, y 2.5.3.) donde en todos los casos hay una variación lineal para el conjunto de compuestos con sustituyentes alquílicos mientras que el $\{[(C_6H_5)_2NCS_2]_2FeNO\}$ se sale "de línea", lo que se interpreta como debido a un

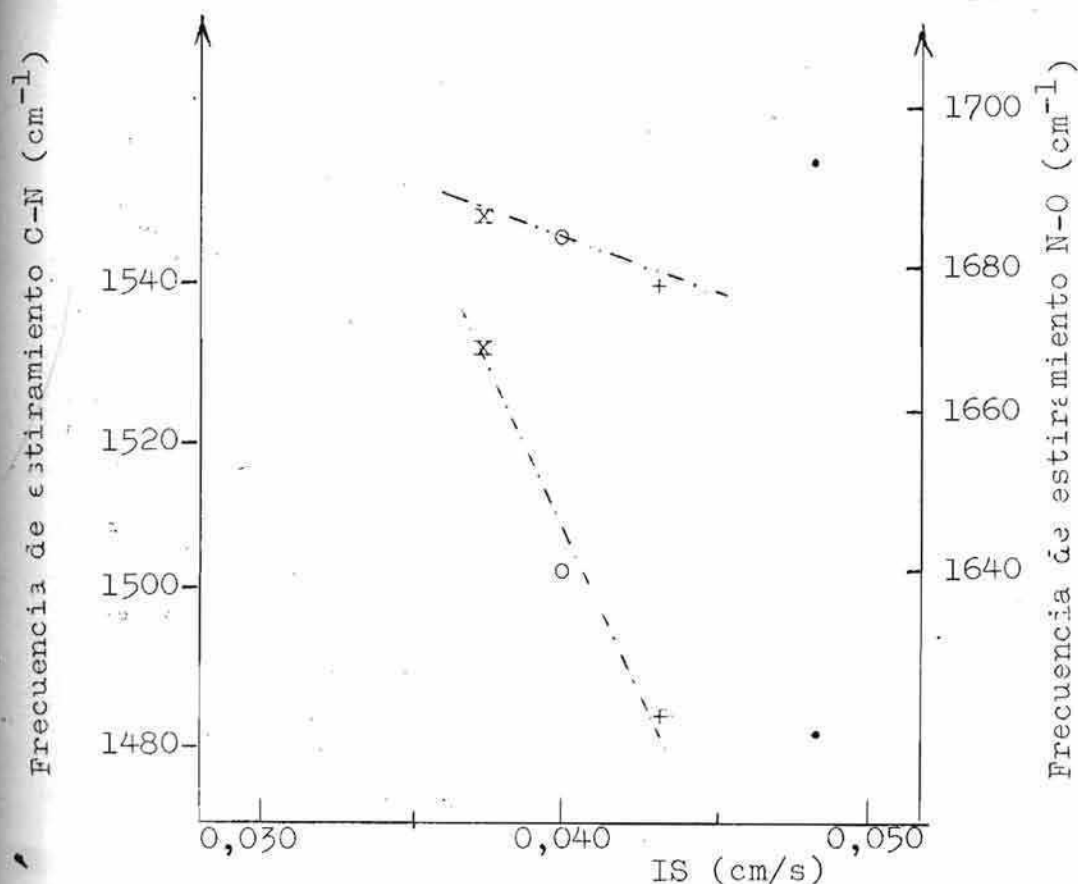


Figura 2.5.2. Variación de las frecuencias de estiramiento C-N (---) y N-O (-.-.-) en función del corrimiento isomérico. (x=metilo; o= etilo; += isopropilo; .=fenilo)

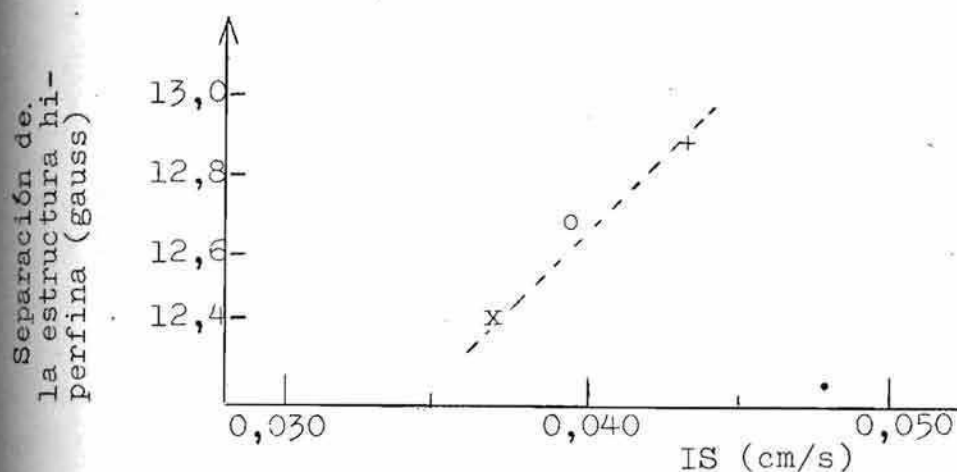


Figura 2.5.3. Separación de la estructura hiperfina en función del corrimiento isomérico.

aumento cualitativo de la importancia de la contribución de la unión π cuasi-planar.

2.5.1.2. Corrimientos isoméricos parciales.

Herber et al.(82) señalaron que es posible, bajo ciertas condiciones que se puntualizarán más adelante, definir un parámetro p_i , corrimiento isomérico parcial del grupo i , tal que:

$$\sum_{i=1}^N p_i = IS \quad (2.2.)$$

donde se suma sobre todos los ligantes del complejo. Evidentemente los valores p_i dependen de la fuente respecto de la cual se ha hecho la medición (E_1) y pueden ser convertidos en valores respecto de una fuente cualquiera E_2 mediante la fórmula siguiente cuya explicación es obvia:

$$IS_{E_2} = \sum_{i=1}^N (p_i)_{E_1} + \Delta/N = \sum_{i=1}^N (p_i)_{E_2} = IS_{E_1} + \Delta \quad (2.3.)$$

y donde IS_{E_1} y IS_{E_2} son los respectivos corrimientos isoméricos respecto de la fuente 1 y 2; N el número de ligantes y Δ el corrimiento isomérico de la fuente 1 respecto de la 2.

Si se usan los valores de los corrimientos isoméricos de los tris ditiocarbamatos de Fe(III), dados en el capítulo IV, y se supone, lo que es altamente razonable, que la contribución al corrimiento isomérico es igual para cada uno de los ligantes bidentados, se encuentra que el corrimiento isomérico parcial p_i (respecto del ferrocianuro de potasio) tiene los valores siguientes para el resto ditiocarbamato:

TABLA 2.5.2.

Corrimientos isoméricos parciales para ligantes ditiocarbamatos con diferentes sustituyentes

Sustituyente en el ligante	ρ_i (cm/s)
Metilo	0,015 \pm 0,001
Etilo	0,016
iso Propilo	0,014

Esta serie de valores no guarda relación con el razonamiento anterior, respecto del efecto inductivo de los sustituyentes, que debería hacer crecer el valor de ρ_i en el sentido metilo a isopropilo.

Esto se puede deber a varias causas:

- 1) que los ρ_i dependen de la simetría del complejo, cosa que aquellos autores no puntualizan pero que es evidente a partir de la ecuación 2.3. Los ρ_i han sido calculados a partir de valores del corrimiento isomérico de los tris ditiocarbamatos de Fe(III) donde se sabe que la simetría se ha reducido de O_h a D_3 . La importancia de este efecto puede ser muy diferente para los tres complejos (con sustituyentes metilo, etilo e isopropilo).
- 2) que la diferente deformación de los tris ditiocarbamatos ocasiona un mecanismo de hiperconjugación cuyo sentido es opuesto al del efecto inductivo y que los resultados de ρ_i reflejan esta superposición.
- 3) que estas cifras carezcan totalmente de sentido por el alto error relativo que las afecta. Esto no sería nada improbable pero no deja de ser sospechoso que a través de distintas medidas fisicoquímicas, totalmente independientes

entre sí, se hayan encontrado variaciones que siempre son del orden del error experimental pero que pueden ser interpretadas con un esquema coherente y único.

Si se emplean aquellos valores de p_i , se obtiene que el corrimiento isomérico parcial del NO, calculado como $p_{NO} = \sum (ditiocarbamato)_2 FeNO - 2 p(ditiocarbamato)$, no tiene un único valor, sino que se obtienen los valores de 6,7 y 13,4 respectivamente.

Esta diferencia significativa para el NO en el nitrosil-isopropil ditiocarbamato de Fe(II) puede deberse a:

- 1) vicios en el dato de corrimiento isomérico del tris diisopropil ditiocarbamato de Fe(III) que lleva a valores falsos del correspondiente p_i .
- 2) a una variación intrínseca de la unión en aquellos compuestos (ver capítulo IV).

Sea como fuere los datos de p_{NO} están en buen acuerdo con los tabulados por aquellos autores que varían entre 0,0055 y 0,008 cm/s siempre respecto del ferrocianuro de potasio.

Los valores de p para los ligantes ditiocarbamatos deberían ser aproximadamente la suma de los valores para $-S^-$ y $-S:$, es decir ligantes que donan uno y dos electrones respectivamente. Estos valores son (82): 0,0135 y -0,0025 cm/s lo que da un total de 0,011 cm/s en excelente concordancia con los datos del presente trabajo.

Este acuerdo es tanto más llamativo si se puntualiza que:

- 1) se ha partido de valores para los ligantes ditiocarbamatos provenientes de complejos con el átomo de hierro en estado de oxidación III.
- 2) se ha partido de valores de la literatura calculados para complejos con hierro formalmente con carga nula.
- 3) se ha aplicado a complejos con hierro divalente.

De aquí se puede desprender que para los corrimientos isoméricos no importa tanto cual es el estado de carga formal

del hierro, sino que lo realmente importante es la existencia de unión π , que es capaz de hacer desaparecer las diferencias de carga por retrodonación, tal como lo insinúan Danon y Kerler et al. (37,99).

2.5.2. Separaciones cuadrupolares.

En general complejos de hierro divalente de bajo spin en un ambiente octaédrico de cargas no tienen separación cuadrupolar (o la tienen pequeña) como ya se dijera(43).

En las sustancias bajo estudio ha habido una fuerte reducción de la simetría de modo que no debe sorprender la existencia de una gran separación cuadrupolar, que sin embargo es menor que la que presenta el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ingalls (88) ha demostrado que el gradiente de campo eléctrico en el núcleo, producido por un electrón d está expresado por el producto:

$$\Delta E_Q = (1-R) q \langle r^{-3} \rangle F \alpha^2 \quad (2.4.)$$

donde $(1-R)$ es el factor de Sternheimer (59,155) que ya se mencionó previamente y que da cuenta de la deformación de las capas internas por un electrón d , α^2 el factor de covalencia(122) que da cuenta del efecto nefelauxético y que en general está en el rango $(0,6 \leq \alpha^2 \leq 0,9)$, q la parte angular del gradiente de campo, calculado a partir de las funciones del ión libre y F una función de la separación de niveles energéticos, de la temperatura y del acoplamiento spin-órbita.

En la tabla siguiente (2.5.3) se dan los valores de q y η , factor de asimetría para electrones $3d$, tal como los da Ingalls.

TABLA 2.5.3
Contribuciones monoeléctricas al
gradiente de campo

orbital	$q \langle r^{-3} \rangle^{-1}$	η
$d_{x^2-y^2}$	$4/7$	0
d_{z^2}	$-4/7$	0
d_{xy}	$4/7$	0
d_{xz}	$-2/7$	3
d_{yz}	$-2/7$	-3

Se tratará de ver si del valor de la separación cuadrupolar en estos compuestos se puede obtener alguna información de tipo estructural. A tal fin se comparará la relación de gradientes de campo que se calcula a partir de la fórmula (2.4.) para estos compuestos y para el ión nitroprusiato, con la relación experimental de esa magnitud. En ambos casos se usará el diagrama de Manoharan-Gray que se supone de aplicación cualitativa para el estudio de los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro(II).

El factor α^2 , que da la contribución mayor o menor de un orbital atómico a la unión, estará dado por:

$$c_1^2 / c_1^2 + \sum_i c_i^2 S_i \quad (2.5.)$$

donde c_1 es el coeficiente de la función de onda \underline{d} en la expresión del orbital molecular y c_i la del orbital i de los ligantes. S_i por su parte, es la integral de recubrimiento del orbital \underline{d} correspondiente con el orbital i de los ligantes. La suma se verifica evidentemente sobre todos los pares posibles de ligantes que involucren al orbital \underline{d} en cuestión.

Se supondrá, siguiendo a Danon(38) que ni (1-R) ni F varían de uno a otro compuesto, lo cual en este caso es una aproximación bastante buena pues el diagrama de niveles es el mismo cualitativamente. El cambio de los ligantes CN^- planares por átomos de azufre y la pérdida del ligante trans respecto del NO sólo actúan como una perturbación sobre el diagrama de niveles, de modo que ni 1-R ni F deben cambiar sustancialmente como se dijera. Un análisis de la población de los orbitales $6e, 2b_2$ y $7e$ del diagrama de niveles, usando las funciones dadas por Manoharan y Gray, indica que el factor α_i^2 vale respectivamente 0,75; 0,85 y 0,25 por electrón, de modo que se podrá obtener, usando las contribuciones al gradiente de campo de un electrón, el gradiente de campo para el compuesto, a menos de constantes. Para el ión nitroprusiato resulta:

$$\Delta E_Q = k [(-2) \times 4 \times 0,75 + (4) \times 2 \times 0,85] = 0,8k$$

donde la constante k involucra todos los restantes factores y en cada sumando el primer factor es proporcional a q, el segundo es el número de electrones en ese nivel y el tercero es, como ya se dijo, la contribución (por electrón) del orbital d respectivo, al gradiente.

Para los nitrosil bis ditiocarbamatos el mismo cálculo da:

$$\begin{aligned} \Delta E_Q &= k [(-2) \times 4 \times 0,75 + (4) \times 2 \times 0,85 + (-2) \times 1 \times 0,25] \\ &= 0,3 k \end{aligned}$$

de modo que el cociente de ambos valores da 2,66 en buen acuerdo con el valor de 2,46 que se obtiene tomando el valor de ΔE_Q de 0,185 cm/s para el nitroprusiato de sodio y el valor representativo de 0,075 cm/s para los compuestos bajo estudio.

Es interesante consignar que con este tratamiento se explica el descenso de la separación cuadrupolar en el sentido metilo--->isopropilo. Esto se debe a que el aumento del efecto inductivo del sustituyente implicaría el aumento

de la población del orbital $7e$ que contribuye a disminuir el gradiente de campo.

Este razonamiento no explica el valor de la separación cuadrupolar para el fenil derivado, de modo que a la luz de este resultado y de los de resonancia magnética nuclear ya mencionados, se debe pensar en un cambio cualitativo de la unión.

Se debe puntualizar que este tratamiento ha sido posible pues el valor de la separación cuadrupolar del ión nitroprusiato (38) y de los nitrosil ditiocarbamatos no depende mucho de la temperatura del sistema (38) de modo que no es necesario considerar mezcla con niveles energéticos superiores.

Debe añadirse que evidentemente un estudio completo requiere el conocimiento de buenas funciones de onda es decir de un diagrama de niveles cuantitativamente correcto y no sólo cualitativo como es el de Manoharan y Gray para los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro (II).

III. REDUCCION DEL ION NITROPRUSIATO

3.1. Generalidades

La razón primordial por la cual se encaró este estudio, es que se pensaba poder comparar los espectros de un complejo y de su producto de reducción, obteniendo información acerca del tipo de orbital en que se ubica el electrón adicional.

La reducción de la solución de nitroprusiato de sodio, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en dimetilformamida, con cloruro de tetrabutylamonio como electrolito soporte, se realizó con electrodos de Pt ($i=10^{-4}$ amp.) y en atmósfera de N_2 (104). La solución después de la electrólisis, es de color azul intenso. (150).

En su momento se cometió el error habitual en la literatura (6,14,40,77,113,131) de considerar el producto obtenido como el simple producto de la adición de un electrón al ión nitroprusiato, es decir $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$. Esta cuestión fué aclarada recientemente por Van Woerst (150), quién demostró que el producto de reducción en solución acuosa depende de las condiciones bajo las cuales se lo obtiene. Según este autor, son factibles dos productos: el ya citado $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, de color pardo rojizo, y el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{2-}$, de color azul (150). Van Woerst indica en ese trabajo cuáles son los parámetros de los espectros ópticos y de resonancia paramagnética de cada una de aquellas especies, recalcando que en todos los trabajos previos la sustancia estudiada era el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{2-}$.

3.2. Identificación del complejo

Este trabajo fué realizado con anterioridad al de Van Woerst y para determinar la identidad de la sustancia con las de la literatura, se empleó la espectroscopía óptica y la resonancia paramagnética electrónica.

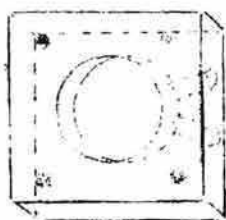
El espectro óptico de la sustancia bajo estudio presenta una banda de absorción en los 16.500 cm^{-1} y otra en la región de los 25.000 cm^{-1} , en perfecto acuerdo con los datos de Van Woerst para el compuesto azul. No se nota en el espectro ninguna banda atribuible al otro producto de reducción y que, según los datos de aquel autor, debería ser fácilmente identificable (22.700 y 28.600 cm^{-1})

Las medidas de susceptibilidad magnética(72) indican que este complejo tiene un electrón sin aparear, de modo que debe tener un espectro de resonancia paramagnética similar a los nitrosil bis ditiocarbamatos de Fe(II) con los que tiene en común la simetría y el estado de oxidación formal del hierro. Efectivamente sucede así y los parámetros hallados son : separación de la estructura hiperfina: $14,7$ gauss; $g:2,025$, en un todo de acuerdo con los de la literatura ($13,14,40,131,150$).

3.3.1.Efecto Mössbauer

El espectro Mössbauer se obtuvo en cada caso,colocando la solución reducida en una celda de lucite, con ventanas de aluminio (figura 3.3.1.) e introduciendo ésta en un termo ad hoc (figura 3.3.1.) que se conectaba a una línea de vacío. Con la mayor celeridad posible se agregaba nitrógeno líquido para congelar la solución. En las figuras 3.3.2 y 3.3.3. se pueden ver los espectros obtenidos para una solución congelada de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2$ y para la sustancia reducida, en iguales condiciones.

Los espectros del complejo reducido presentan sistemáticamente un ensanchamiento que indica la existencia de un par de picos, corridos hacia velocidades superiores respecto del par de picos propios del nitroprusiato de sodio.



Celda usada para
hacer efecto Möss-
bauer en solucio-
nes congeladas.
Tamaño natural.
Material: lucite y
ventanas de alumi-
nio 0,1 mm.

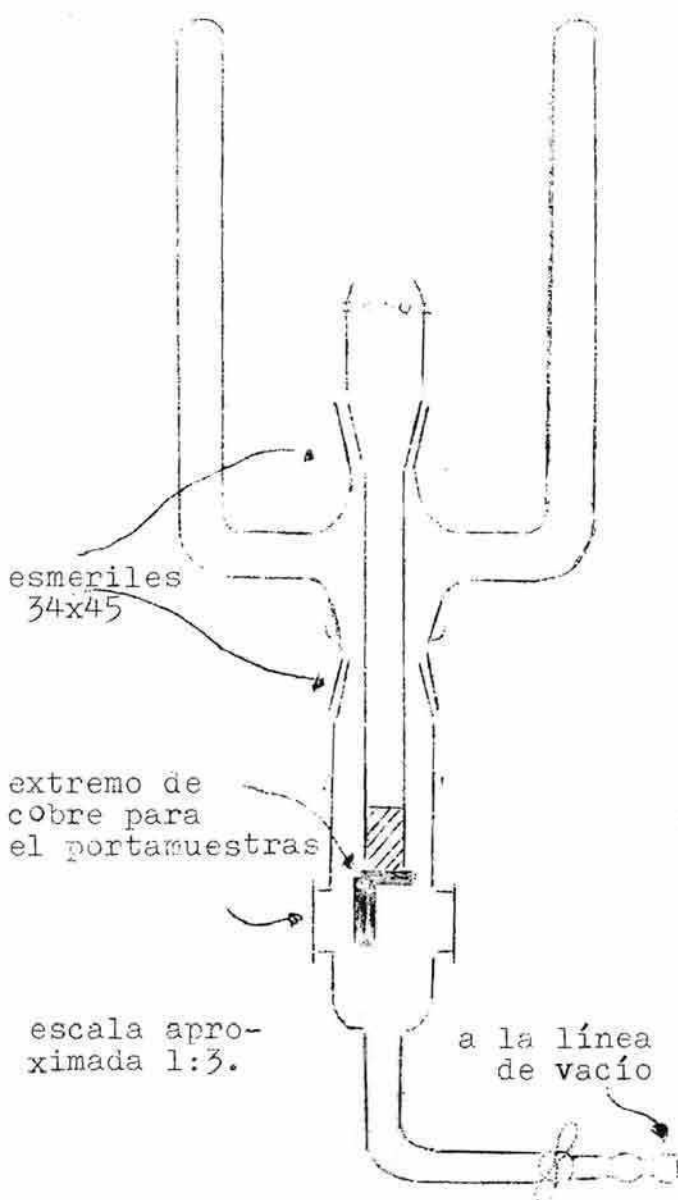


Fig. 3.3.1. Termo de vidrio para efecto Mössbauer y celda para soluciones.

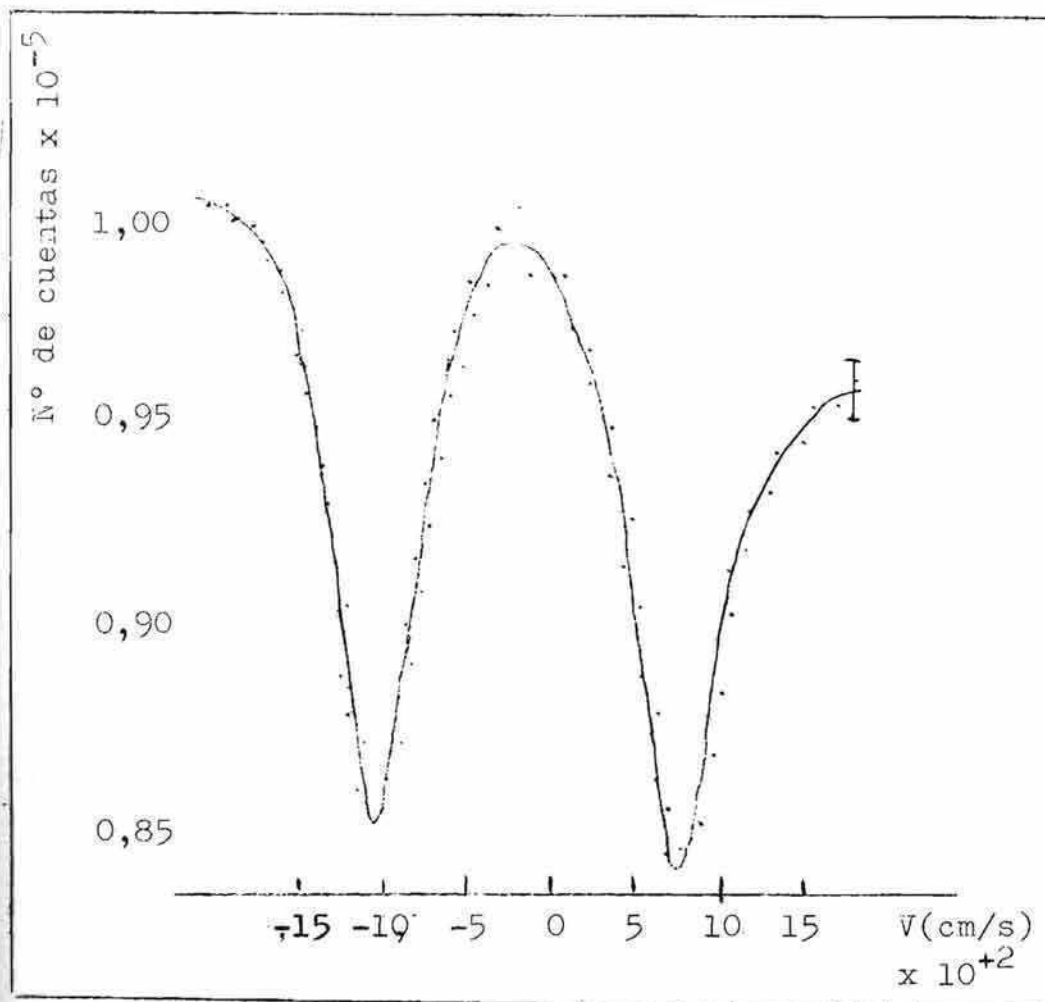


Figura 3.3.2. Espectro Mössbauer de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solución congelada de dimetilformamida. Fuente Co^{57} en Cr.

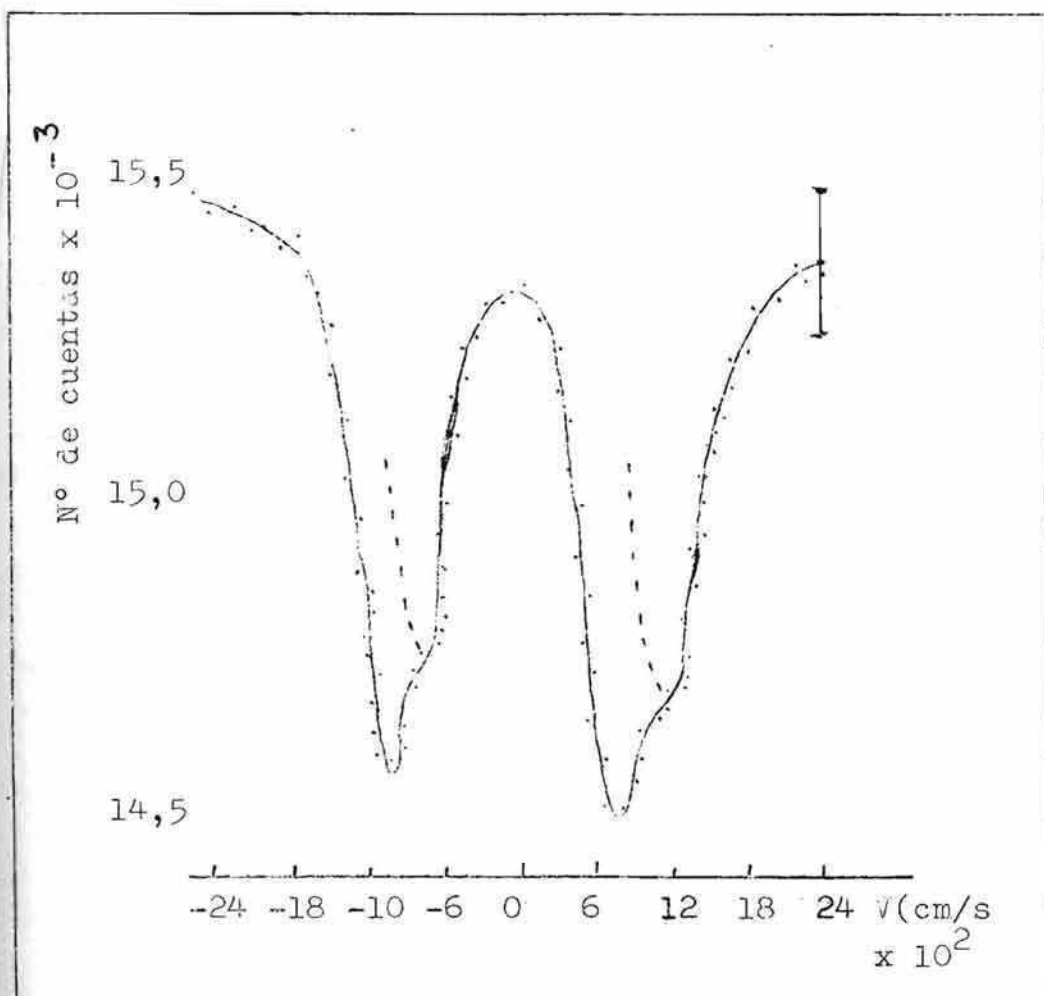


Figura 3.3.3. Espectro Mössbauer del producto de reducción del $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}]\text{Na}_2$ en solución congelada de dimetilformamida. Fuente Co^{57} en Cr.

La estadística de los espectros de la sustancia reducida ha sido pobre en general, debido a que el termo usado, construido en vidrio y con juntas esmeriladas, no permitía obtener un vacío suficientemente bueno como para evitar la formación de escarcha en las ventanas de Mylar, introduciendo una inestabilidad general en el equipo. Por otra parte no se pudo conseguir una reducción total de la solución, o si esta fué conseguida, los manipuleos necesarios para ubicar la solución en la celda y ésta en el termo, permitían una oxidación parcial de la solución, a pesar de trabajarse la mayor parte del tiempo en ambiente de nitrógeno. Sin embargo la reproducibilidad de la inflexión es manifiesta y se puede ubicar en forma aproximada los picos, restando al espectro del complejo reducido el espectro del nitroprusiato de sodio (4).

3.3.2. Corrimiento isomérico

El corrimiento isomérico (respecto del ferrocianuro de potasio) es de -0.020 cm/s para la solución congelada de nitroprusiato de sodio, en buen acuerdo con los datos de otros autores (18,80,97), de modo que el hecho de haber trabajado en soluciones congeladas no afecta el corrimiento isomérico, por lo menos al nivel de la sensibilidad del equipo usado (22).

El nuevo par de líneas tiene un corrimiento isomérico de $+0.009$ cm/s con una indeterminación estimada de alrededor de 0.008 cm/s, mientras que el otro par de líneas prácticamente no lo ha variado. El hecho que el nuevo par de líneas tenga un corrimiento isomérico desplazado hacia velocidades positivas, respecto del original, puede ser interpretado en forma coherente, si se supone que al reducirse la sustancia el ión hidruro se une con el NO a través del orbital

π^* , de modo que el electrón adicional contribuye a pantallar los electrones \underline{s} del Fe. Se debe recordar que el orbital π^* participa en el orbital molecular 7e (ver figura 2.2.3.), de modo que todo efecto que perturba su población se refleja también sobre el hierro. Asimismo debe tenerse presente que un apantallamiento creciente de los electrones \underline{s} se traduce, como ya se ha dicho, en un aumento del corrimiento isomérico.

3.3.2. Separación cuadrupolar

La separación cuadrupolar de los picos satélites es prácticamente del mismo orden (0,185 cm/s), dentro de la sensibilidad del equipo y la precisión del método de resolución usados. Este resultado es consistente con la idea que la perturbación está localizada en un punto relativamente alejado del hierro, de modo que el gradiente de campo no se ve mayormente afectado mientras que la densidad \underline{s} se ve perturbada, por variación del efecto de pantalla.

Esto pareciera ser una confirmación cualitativa al trabajo de Van Woerst puesto que si el producto de reducción fuera el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ debería esperarse una reducción sustancial de la separación cuadrupolar como ya se ha visto en el capítulo anterior para el caso de los nitrosil bis ditiocarbamatos donde también hay un electrón en el orbital 7e como en aquella sustancia.

IV. TRIS DITIOCARBAMATOS DE HIERRO (III)

4.1. Antecedentes

Los trabajos vinculados con estas sustancias pueden clasificarse en dos partes si se toma como referencia la presente tesis: aquéllos que han sido publicados antes de su comienzo o durante su realización y aquéllos que aparecieron durante los meses posteriores a la terminación del trabajo experimental, es decir durante su redacción. Inicialmente se hará referencia a los primeros; los últimos serán discutidos simultáneamente con los resultados del presente trabajo.

Ya se había puntualizado al discutir el esquema de campo cristalino que existen dos estructuras posibles para un sistema d^5 , a saber con $S=1/2$ (spin bajo) o bien con $S=5/2$ (alto spin) y también se había dicho que teóricamente no se prevé encontrar valores de S intermedios, al menos en estructuras octaédricas, aunque últimamente se ha publicado un trabajo en complejos, de número de coordinación seis, que presentan situaciones de ese tipo en que el spin está impedido de alcanzar su máximo valor. (105).

Una situación interesante se puede presentar en el caso que la separación entre los niveles t_{2g} y e_g , para el caso octaédrico, sea del mismo orden que la energía π de apareamiento de spins, en cuyo caso es posible la existencia de un equilibrio dinámico entre las dos especies magnéticamente diferentes. Esta posibilidad ya había sido enunciada por Cambi y colaboradores (25-30) para dar cuenta del paramagnetismo anómalo de los tris ditiocarbamatos de hierro(III) NN disustituídos, $[(R_2NCS)_3]Fe$, Estos autores informaron sobre los momentos magnéticos μ a temperatura ambiente de una cantidad de compuestos de hierro trivalente con aquellos

ligantes, cuyo comportamiento no es ni de alto ni de bajo spin y cuyo valor depende de los sustituyentes en el ligante. Asimismo informaron sobre la variación anómala del momento magnético con la temperatura, pues estas sustancias no cumplen ni la ley de Curie ni la de Curie-Weiss. Invariablemente [#]el momento magnético efectivo $\mu_{ef.}$, tiende al valor de bajo spin a bajas temperaturas. Por encima de la temperatura ambiente, con el aumento de la temperatura, el momento magnético tiende en forma regular hacia el valor de 5,9 M.B. (sin alcanzarlo). Por su parte la variación de la susceptibilidad magnética χ con la temperatura, presenta máximos, mínimos o ambos simultáneamente, lo que puede ser debido a la existencia de estados fundamentales de energía similar como lo demostró Guha (78).

Aquellos autores estudiaron también compuestos del tipo tris ditiocarbamatos monosustituídos de Fe $[(HRNCS_2)_3Fe]$, cuyos valores de μ corresponden a cinco electrones sin aparear y también ditionatos férricos, $[(RCS_2)_3Fe]$ y xantogenatos, $[(ROCS_2)_3Fe]$, en donde el momento magnético corresponde a un sólo electrón sin aparear. Esta variación en el comportamiento magnético de compuestos tan similares entre sí (ligantes primeros vecinos del átomo de hierro iguales en todos los casos) es explicada por los autores como debida a una diferencia de polaridad de los ligantes. En los $[(RHNCS_2)_3Fe]$ habría un fuerte dipolo que no existiría en los $[(RCS_2)_3Fe]$. En los ditiocarbamatos disustituídos, $[(RRNCS_2)_3Fe]$ existiría la situación intermedia. En los casos que los ligantes

[#] La única excepción que se conoce es el pirrolidil derivado, $\mu=5,83$ M.B. a 300°K, no estudiado por Cambi et al.

tuvieran un fuerte dipolo, "este impide la entrada de electrones de los ligantes en la órbita 3d del metal, observándose igual comportamiento magnético que en el metal libre". Si el dipolo es nulo, "nada impide que los electrones de los ligantes entren en la órbita del metal, observándose un comportamiento de bajo spin"(28).

En sus trabajos verificaron además que el fenómeno es intramolecular y no debido a interacciones intermoleculares. Para ello determinaron la susceptibilidad magnética de la sustancia pura, en solución y en solución sólida con el correspondiente tris ditiocarbamato de cobalto, $[(RR'NCS_2)_3 Co]$, que es diamagnético e isomorfo con el derivado de hierro. Encontraron que, salvo dos casos (el NNdibutil y el Nbutil Nisobutil derivados) la susceptibilidad magnética χ es independiente del estado de la sustancia, de modo que el fenómeno es intramolecular. Para aquellos dos derivados las variaciones serían debidas a la existencia de dos especies cristalinas distintas (26).

Posteriormente A.H. White, R.L. Martin y colaboradores reestudiaron estos compuestos en dos trabajos (47, 161). El primero, desde el punto de vista cronológico(161), contiene determinaciones espectrales, conductimétricas y de paso molecular, estando dedicado en general a la caracterización de los compuestos y a verificar que el paramagnetismo anómalo es verdaderamente intramolecular y que no se trata de un comportamiento originado en interacciones magnéticas Fe-Fe.

Por otra parte en el mismo trabajo aquéllos autores dan cuenta de la existencia de algunos casos en que el momento magnético difiere según se mida en el sólido o en solución. Esa diferencia se debería a la relajación de las fuerzas reticulares que distorsionan el octaedro de átomos de azufre que rodea al ión central.

En base a lo expuesto se refuerza la idea que se trata de un equilibrio entre isómeros magnéticos. Este enfoque es tratado en el segundo trabajo de aquellos autores donde se discuten las variaciones de las propiedades magnéticas y espectrales asociadas con estados de alto y bajo spin de energías similares. Parten específicamente de un diagrama en el cual el estado 2T_2 está por debajo del 6A_1 y aquel estado está desdoblado por acoplamiento spin órbita (47,76).

En la figura 4.1.1. se muestra el diagrama de Orgel, Tanabe y Sugano que muestra la variación del estado fundamental con la energía del campo cristalino para el sistema d^5 . La limitación fundamental, según White et al., de estos diagramas, es que los estados moleculares en su geometría de equilibrio no tienen el mismo valor de Δ , energía de campo cristalino, puesto que la transferencia de un electrón de un orbital t_{2g} a un orbital e_g , aumenta

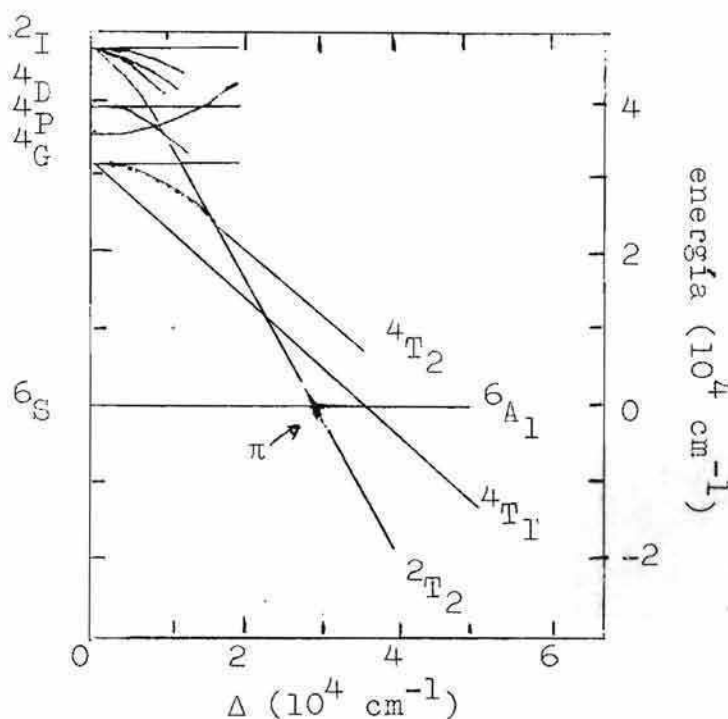


Figura 4.1.1. Diagrama de Orgel, Tanabe y Sugano (142) para la configuración d^5 .

la distancia metal-ligante y por lo tanto hace disminuir Δ en un 10 a 20% (86,95,148). Esto hace que no sea posible hablar de un solo Δ , sino que haya que especificar de cuál de los estados se habla. La energía media de apareamiento π de electrones, muestran los autores, debe ser intermedia a los dos valores de Δ , para que la situación sea la de un equilibrio entre isómeros magnéticos. A partir de consideraciones cuali y semicuantitativas estiman los valores de $\Delta(^6A_1)$, $\Delta(^2T_2)$ y π para el tris dimetil ditiocarbamato férrico, en 12.800 ;16.000 y 14.000 cm^{-1} aproximadamente.

En ese mismo trabajo los autores aplican la ecuación de Van Vleck (149) para calcular momentos magnéticos con el diagrama de niveles ya citado. Encuentran que los valores experimentales no satisfacen la relación calculada, lo que aquellos autores atribuyen a una o varias de estas causas: 1) interacción del nivel 2T_2 con términos superiores; 2) que la simetría efectiva alrededor del átomo de hierro es menor que O_h ; 3) que las frecuencias de vibración metal-ligante en los estados 2T_2 y 6A_1 son diferentes. Luego consideran que este último factor es el más importante, sin evaluar, tan siquiera cualitativamente, los otros dos, y calculan los valores de momentos magnéticos con la ecuación de Van Vleck, corrigiéndola de modo de incluir aquél efecto mediante funciones de partición vibratorias apropiadas (63). Estas funciones de partición las calculan con valores hipotéticos razonables de las frecuencias de torsión metal-ligante (160 y 180 cm^{-1} para alto y bajo spin respectivamente) con lo que hallan muy buen acuerdo entre los valores de μ así calculados y los experimentales.

También hallan buen acuerdo teórico-experimental para la variación de la susceptibilidad magnética con la presión. Esta dependencia es de prever dado que el pasa-

je alto-bajo spin va acompañado -como ya se dijo- de un acortamiento de las distancias metal- ligante. Este acortamiento, que calculan por medio de métodos termodinámicos convencionales, a partir de aquellos datos, es de 0,07 Å.

4.2. Efecto Mössbauer

La idea de estudiar los trisditiocarbamatos de hierro (III) por medio del efecto Mössbauer fué previa al primer trabajo de White y colaboradores (161), pero este trabajo ratificó la idea de intentar aquel estudio, por considerar que podía aportar datos de interés.

Varios autores (32,38,43) han puntualizado que hay diferencias intrínsecas en las propiedades electrónicas de complejos de alto y de bajo spin, que dan lugar a diferencias en el corrimiento isomérico y la separación cuadrupolar de los espectros de efecto Mössbauer. La existencia de un equilibrio térmico entre las dos formas de los tris ditiocarbamatos de hierro(III) ofrecería a primera vista la posibilidad de verificar algunas de esas ideas, comparando los espectros de las dos especies magnéticamente diferentes bajo las mismas condiciones ambientales.

Se esperaba encontrar dos espectros superpuestos, que podían ser de una o dos líneas cada uno y cuya intensidad relativa debía variar con la temperatura, de manera que trabajando a temperaturas suficientemente bajas, se podría encontrar el espectro de la especie de menor energía en forma prácticamente pura. Por el contrario, a temperaturas suficientemente altas, la población de ambos niveles sería igual, de modo de encontrar ambos espectros simultáneamente. Para apreciar bien las variaciones con la temperatura de estos efectos, se debía poder medir con toda precisión las intensidades de

cada pico. Para ello se sintetizaron los compuestos con Fe enriquecido en Fe^{57} .

En cada caso los espectros presentan dos picos, cuyas intensidades son prácticamente iguales (ver figuras 4.2.1. y 4.2.2.) y cuya relación no se altera con la temperatura, pero cuya separación aumenta al disminuir la temperatura. Esto indica que el tiempo de relajación (124) para cambiar de una forma electrónica a otra, es mucho menor que el tiempo de vida media del estado excitado del Fe^{57} ($T_{1/2} = 9,8 \times 10^{-8} \text{s}$), de modo que los núcleos "ven" un promedio de los gradientes de campo eléctrico producidos por cada especie en equilibrio.

Los resultados de corrimientos isoméricos y separaciones cuadrupolares obtenidos en este trabajo (56,57) se resumen en la tabla 4.2.1., junto a los momentos magnéticos medidos por A.H.White, R.L.Martin et al. (161) y los datos de efecto Mössbauer para otros tris ditiocarbamatos de hierro (III), publicados por R.M. Golding y H.J.Whitfield (67) y los aún no publicados por H.H.Wickman (162).

4.2.2. Corrimientos isoméricos

A partir de los datos de corrimientos isoméricos tabulados, son inmediatos algunos hechos:

- 1) El corrimiento isomérico en todos los casos es de alrededor de 0,045 cm/s, respecto de ferrocianuro de potasio, lo que coincide con los valores previamente publicados de compuestos levemente covalentes de hierro trivalente (43).
- 2) Considerando los datos de corrimientos isoméricos originales de este trabajo, se podría entrever una relación entre momento magnético y corrimiento isomérico (ver figura 4.2.3.) Esta presunta relación se desdibuja comple-

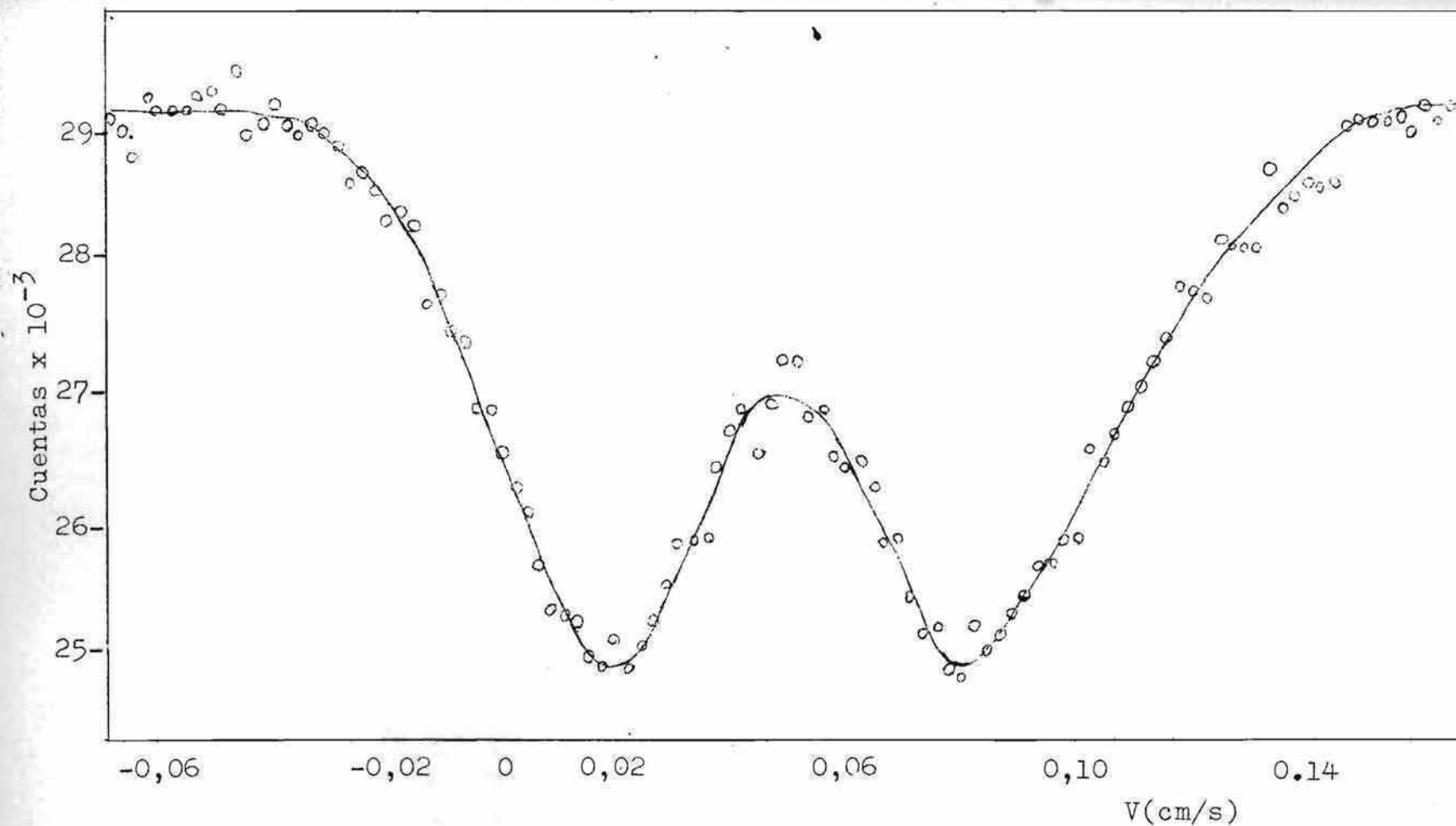


Figura 4.2.2. Espectro Mössbauer de tris diisopropil ditiocarbamato de hierro (III) Temperatura ambiente. Fuente Co⁵⁷ en Cr.

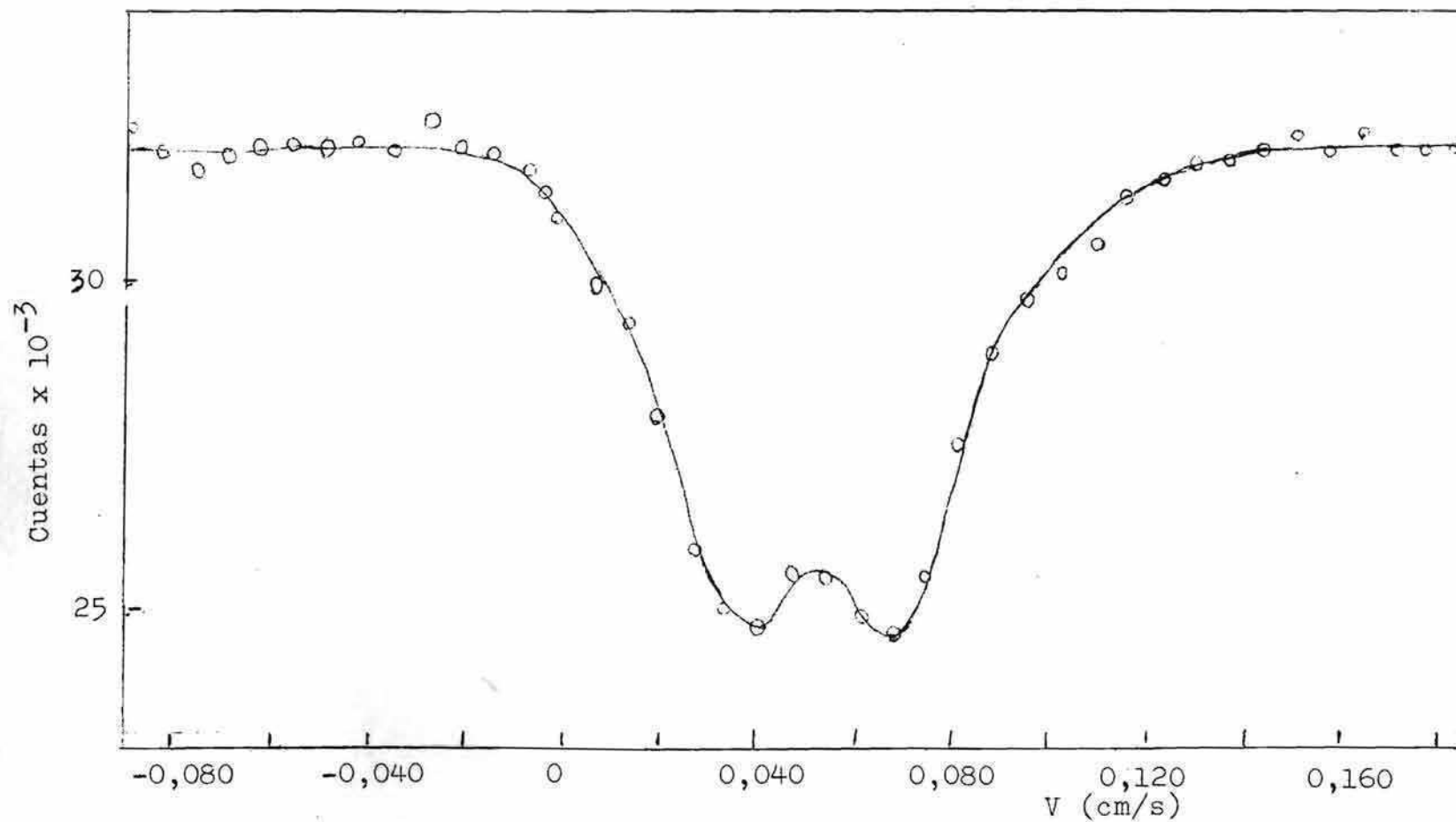


Figura 4.2.1. Espectro Mössbauer de ~~tris~~ dimetil ditiocarbamato de hierro (III). Temperatura ambiente. Fuente Cu^{57} en Cr.

TABLA 4.2.1

momentos magnéticos (de las referencias 47 y 161) y resultados de Efecto Mössbauer para algunos tris-di-tiocarbamatos de hierro (III)*

Sustituyentes en los ligantes	Temp. (°.)	(M.B.)	$\Delta E_Q^{\#}$ (cm/s)	I.S. (cm/s)	Ref.
Pirrolidilo	300	5.90	0.020	0.048	162
			0.005		67
NN di-n-butyl ✓	300	5.32	0.009	0.051	***
NN di-etil ✓	300	4.24	0.025	0.048	***
NN di-metil ✓	300	4.17	0.027	0.045	***
	120	2,20	0,060	0.050	***
	87	2.09	-	-	-
	77	-	0.070	0.052	162
	4	-	0.072	0.054	162
NN di-bencilo	300	4.02	0.055	0.046	***
NN di-isopropilo	300	2.62	0.065	0.043	***
N etil N fenil	300	4.70	0.034	0.040	67
N metil N fenil	300	2.99	0.053	0.036	67
NN di-ciclohexil	300	2.75	0.048	0.036	67
N isoamil N fenil	300	3.36	0.031	0.036	67

* Los corrimientos isoméricos están referidos a ferrocianuro de potasio. Los datos de la ref. 67 fueron convertidos a valores respecto de esta sustancia de referencia según se describe en el texto.

**Un solo pico ancho. Se toma como cota de ΔE_Q la resolución del instrumento.

*** Datos originales de este trabajo.

Error experimental ± 0.003 cm/s

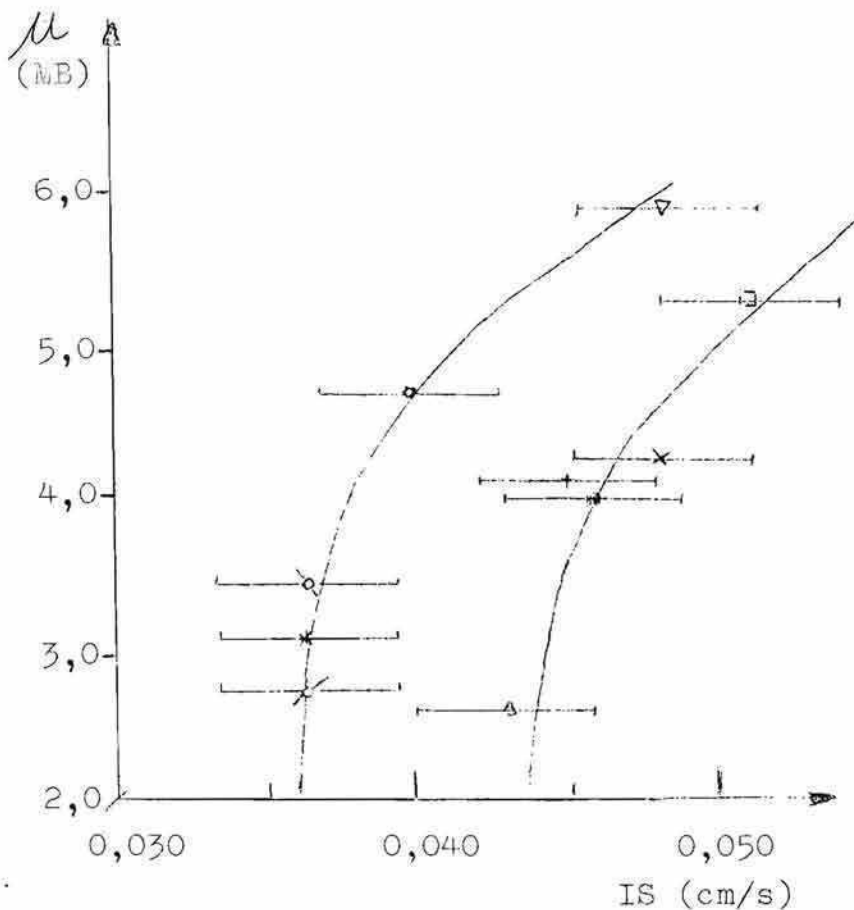


Figura 4.2.3. Momentos magnéticos en función de corrientes isoméricos para tris ditiocarbamatos de Fe(III).
 ○ = pirrolidilo; × = etilo; + = metilo; • = bencilo; △ = isopropilo;
 Netil Nfenil; ◊ = NisoamilNfenil; * = Nmetil Nfenil; ◌ = ciclo-
 hexilo; ◻ = butilo)

tamente si se considera la totalidad de los valores de la tabla. Esto se puede deber a dos causas: a) que no se haya elegido la constante adecuada para pasar los corrimientos isoméricos referidos a una fuente de Co^{57} en cobre (tal como los da Golding et al.) a la sustancia de referencia aquí usada (ferrocianuro de potasio). Esta constante se eligió en base a los corrimientos isoméricos del pirrolidil derivado, dados por Wickman y Golding (162,67). b) que la correlación entre corrimiento isomérico y momento magnético sea intrínsecamente distinta en las dos series de compuestos, lo que no es muy verosímil por tratarse en los compuestos estudiados por aquellos autores, de sustancias cualitativamente diferentes entre sí y estar no obstante ello, sobre una misma curva.

La primer hipótesis se ve abonada por el hecho que los valores de corrimientos isoméricos de aquellos autores y los del presente trabajo están sobre dos curvas diferentes pero de la misma forma, en el gráfico de momentos magnéticos en función de corrimientos isoméricos y que ambas se pueden superponer usando un valor de la constante que coincide con el valor dado en otros trabajos (80).[#]

Considerando los valores de corrimientos isoméricos originales de este trabajo, se puede pensar que el valor del derivado isopropílico es el menor de la serie, pues la unión metal-ligante es más covalente que en los compuestos con momento magnético mayor. El mayor grado de covalencia en la unión metal-ligante es responsable de

Si bien se ha propuesto insistentemente que todos los datos de corrimientos isoméricos se refieran a nitroprusiato de sodio o ferrocianuro de potasio, numerosos autores continúan publicando datos no referidos a un patrón reproducible, lo que dificulta su comparación.

que la energía de apareamiento de spins π sea menor y por lo tanto la población del estado de alto spin también es menor (95). Otra explicación alternativa es que existe una diferencia intrínseca en los corrimientos isoméricos de cada una de las formas de un dado complejo pues la unión metal ligante en los estados de alto y bajo spin es cualitativamente diferente, de manera que el corrimiento isomérico observado sería un promedio pesado entre los valores de ambas formas en equilibrio, cuyo desplazamiento depende del sustituyente.

Resulta claro que estos datos de corrimientos isoméricos no pueden ser interpretados con un esquema tan simple como se hiciera en el capítulo II con los nitrosilderivados. Al lado del efecto inductivo y de la conjugación deben existir otros efectos como se puede verificar en el gráfico de momento magnético como función del corrimiento isomérico. Estos efectos, que indudablemente también son de covalencia, pueden estar asociados con la disminución de la simetría. Esta disminución parece ser más acentuada en el caso de que al átomo de nitrógeno de los ligantes estén unidos carbonos que presentan cadenas ramificadas (grupos isopropilo o ciclohexilo) o grupos fenilos. Esto se puede apreciar si se comparan los valores de corrimientos isoméricos de los derivados con sustituyentes metilo, etilo e isopropilo o bien metilo y fenilo; etilo y fenilo e isoamilo y fenilo, donde el segundo término de cada serie tiene corrimiento isomérico mayor que el primero, como es razonable suponer desde el punto de vista del efecto inductivo pero el tercero de cada serie, (que según este criterio debería superar en cada caso a su correspondiente etil derivado), tiene corrimiento isomérico menor. Esto indica que deben influir en estos casos problemas de covalencia, que no sería erróneo atribuir a deformaciones. En efecto, cuanto mayor sea la deforma-

mación de la estructura, más orbitales quedan disponibles para la unión π , tal como lo puntualiza Jarrett (91) para un sistema similar, los tris acetonilacetatos de metales de transición trivalentes. Las razones que motivan esta deformación parecen ser dos: a) una de tipo electrostático que se resume en el teorema de Jahn-Teller (76) y b) una de tipo estérico. Esta última parece ser de importancia a la luz de lo que se dijo al hablar de derivados con cadenas ramificadas. Es fácil ver con un modelo molecular que un achatamiento a lo largo del eje terciario del octaedro contribuye a alejar entre sí a los grupos unidos a los diferentes átomos de nitrógeno.

4.2.3. Separaciones cuadrupolares.

Los valores de las separaciones cuadrupolares en función del momento magnético, parecen estar sobre tres curvas distintas (figura 4.2.4.): una que contiene a todos los casos con sustituyentes no ramificados; una segunda que contiene los casos con cadenas ramificadas y la tercera en donde figuran aquellos que contienen grupos fenilo, quedando fuera de todas ellas el compuesto con sustituyente bencilo.

Interesante es la ubicación del derivado con sustituyentes isoamilo y fenilo, que conteniendo simultáneamente un grupo fenilo y un grupo ramificado, cae sobre la curva correspondiente a estas últimas sustancias, lo que abonaría la tesis ya expuesta sobre la importancia de la ramificación en la determinación de las propiedades electrónicas, a través de un mecanismo de deformación.

En la tabla 4.2.1. se dan algunos valores de separación cuadrupolar y corrimiento isomérico en función de la temperatura para el $\left[\left\{ (\text{C}^{\text{H}}_3)_2\text{NCS} \right\}_3\text{Re} \right]$.

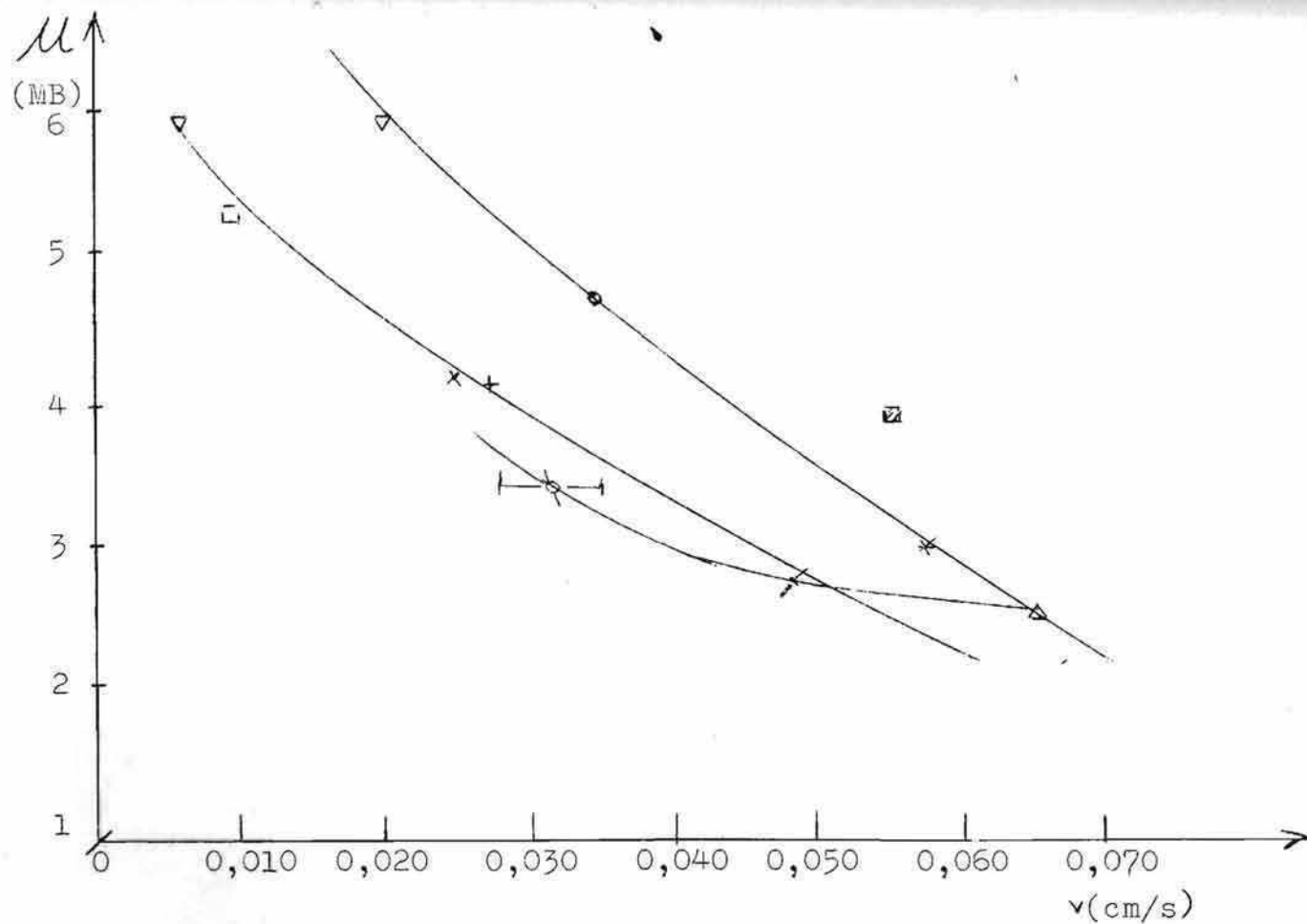


Figura 4.2.4. Momentos magnéticos en función de las separaciones cuadrupolares para tris ditiocarbamatos de Fe(III). (Para simbología ver Fig. 4.2.3.)

A partir de estos valores es posible observar otra vez que existe una correlación entre la separación cuadrupolar y el momento magnético.

Cualquier interpretación de estos fenómenos deberá tener en cuenta los siguientes hechos:

- 1) el mayor o menor valor de la separación entre los niveles 2T_2 y 6A_1 y los factores que la determinan.
- 2) el mayor o menor grado de covalencia, que se traducirá en una variación tanto de Δ , como de la energía de apareamiento de spins, π .
- 3) el acoplamiento spin-órbita que romperá la degeneración de los niveles.
- 4) la reducción de simetría debida a la presencia de tres ligantes bidentados que hace que la molécula pertenezca al grupo D_3 . Esto tiene como consecuencia que se rompa la degeneración del estado 2T_2 .

4.3. Cálculo de la separación de los niveles 2T_2 y 6A_1 .

Sería de mucho interés tener una idea aproximada del valor de la separación energética de los niveles 2T_2 y 6A_1 en estos compuestos. Para ello se supondrá, en primera aproximación, que ninguno de los niveles está desdoblado. En este caso, siguiendo a Stouffer et. al. (140), se puede calcular la variación de entalpía que acompaña a la transición por medio de métodos termodinámicos convencionales. El conjunto de ecuaciones de partida es:

$$\mu = x_{AS} \mu_{AS} + x_{BS} \mu_{BS} \quad (4.1)$$

$$1 = x_{AS} + x_{BS} \quad (4.2)$$

donde x son fracciones molares, μ momentos magnéticos y los subíndices AS y BS corresponden a alto y bajo spin respectivamente. Si se insertan los valores de $\mu_{AS} = 5,9$ M.B. y $\mu_{BS} = 1,7$ MB (donde para el caso de bajo spin se ha supuesto que no hay contribución or-

bital (76), lo que en general es falso) y se resuelve para cada valor de la temperatura el sistema de ecuaciones anteriores, usando los valores de momento magnético que dan White et al. (47) para los metil y butil derivados, se puede obtener la constante para el equilibrio

Complejo alto spin \rightarrow Complejo bajo spin
en ambos compuestos, como función de la temperatura .
(ver figura 4.3.1.). A partir de estos valores, aplicando ecuaciones termodinámicas elementales se obtiene:

Sustituyente en el ligante	ΔH° (cm^{-1})	ΔS° u.e.
metilo	-640	-7
butilo	-275	-7

Respecto del cálculo anterior hay que puntualizar que, como se ve en el gráfico correspondiente, para valores altos de $(1/T)$ hay un apartamiento de la linealidad. Esa curvatura se debe a que a bajas temperaturas se hace sentir la influencia del desdoblamiento por interacción spin-órbita o por reducción de simetría, que a temperaturas más altas ha perdido su importancia frente al nivel 6A_1 . Si se repite el mismo cálculo suponiendo una contribución orbital con $L'=1$ (L' = momento orbital aparente) para el estado de bajo spin, es decir $\mu=2,3$ MB, se hallan los mismos valores de ΔH° y ΔS° pues las dos curvas se hacen tangentes para valores bajos de $(1/T)$.

El valor negativo de ΔH° que se ha hallado, significa que el estado 2T_2 está por debajo del 6A_1 en estos compuestos. En cuanto a su orden de magnitud es correcto pero no debe darse demasiada importancia al valor. Este cálculo parece ser más sencillo que el que efectúan White et al. (47) que parten de la ecuación de Van Vleck y toman en cuenta el desdoblamiento del nivel 2T_2

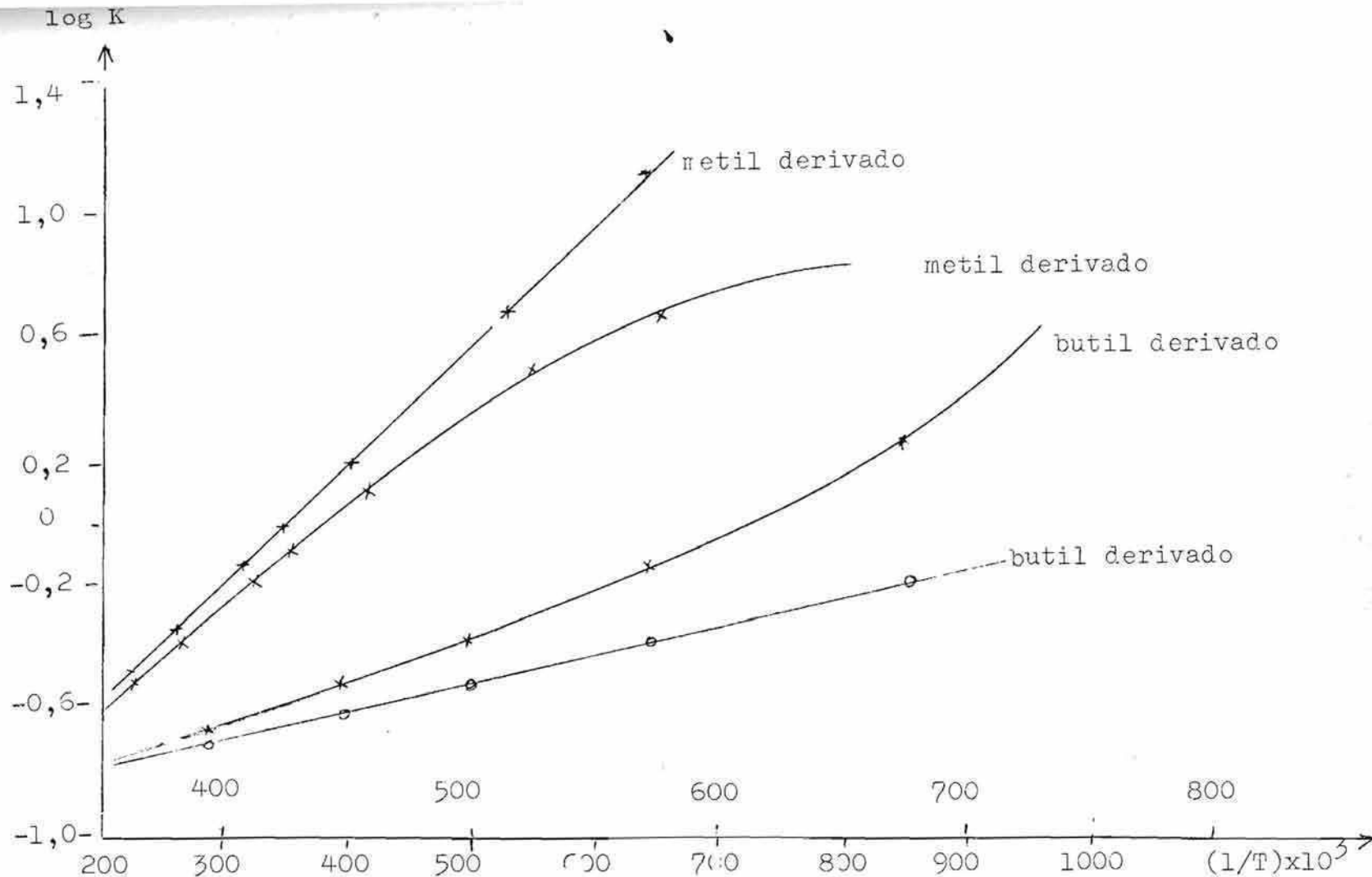


Figura 4.3.1. Logaritmo de la constante del equilibrio: complejo alto spin \rightleftharpoons complejo bajo spin, en función de $(1/T)$. La escala superior es para el butil derivado y la inferior para el metil derivado.

como ya se mencionara antes y suponiendo valores de g , factor giromagnético, y de λ , constante de acoplamiento spinórbita, llegan a los valores de -350 y $+40 \text{ cm}^{-1}$ para la separación de los dos niveles en el metil y butil derivado respectivamente. Claramente el valor positivo para el butil derivado es erróneo pues esto implicaría que el nivel 6A_1 es el de menor energía lo cual es evidentemente falso, como se puede apreciar a partir de los datos de momentos magnéticos.

Sorprendentemente el valor de ΔS° que se desprende de los datos que dan esos autores, es el mismo que el aquí calculado. Ese valor de ΔS° debe ser atribuido a la disminución de la separación metal-ligante en el proceso ${}^6A_1 \rightleftharpoons {}^2T_2$.

4.4. Influencia del descenso de simetría

Un tratamiento a la luz de la teoría de grupos muestra que al pasar el sistema del grupo O_h al D_3 , la representación irreducible T_{2g} se desdobra en las A_1 y E del grupo D_3 . (129). Este tratamiento no da idea de la ordenación de niveles.

Si se usan las propiedades del grupo D_3 , resumidas en el apéndice, se encuentra que los orbitales s y d_{z^2} son invariantes frente a las operaciones de simetría del grupo, mientras que el esquema de transformación de los restantes orbitales d es el que se indica en la tabla del citado apéndice.

Para encontrar las funciones que forman base para las distintas representaciones irreducibles, se puede recurrir a la fórmula (115):

$$\sum_R D_\Gamma(R) R\psi \quad (4.3.)$$

donde la suma es sobre todas las operaciones del grupo, D_Γ es el carácter de cada operación R en la representa-

ción irreducible y $R\psi$ es el resultado de aplicar la operación correspondiente a la función de onda ψ .

Operando de esta manera se llega a que las funciones que forman base para las representaciones irreducibles en el grupo D_3 son del tipo:

$$\begin{aligned} A_1 & \text{--- } c_1(s) + c_2(d_z^2) \\ A_2 & \text{--- } c_3(p_z) \\ E & \text{--- } c_4(p_x) + c_5(p_y) + c_6(d_{x^2-y^2}) + c_7(d_{xy}) \\ & \quad + c_8(d_{xz}) + c_9(d_{yz}) \end{aligned}$$

es decir, son posibles mezclas de distintos orbitales atómicos del metal que en simetría octaédrica están prohibidas.

G. Weber tabula en dos trabajos (156, 157) las combinaciones lineales de orbitales de los ligantes que tienen simetría apropiada para dar un recubrimiento no nulo con los orbitales del metal. Estas funciones no se tabulan en este trabajo pues acá solo se hará una indicación cualitativa de los hechos. Las seis funciones ligantes que se generan se ocupan con seis pares de electrones de los ligantes ditiocarbamatos. Por encima de ese nivel hay que pensar un nivel electrónico (que corresponde al t_{2g} en simetría octaédrica) y que está formado por un nivel a_1 y otro e_g , que en estos complejos contienen 5 electrones, de modo que el problema puede ser encerrado como el de un agujero en estos niveles. La separación entre estos dos niveles aumenta a medida que crece la contribución de la unión π .

4.5. Cálculo del gradiente de campo con el modelo de campo cristalino.

Se tratará de ver si este modelo simple es de alguna utilidad. A tal fin se tratará de verificar si

las separaciones cuadrupolares experimentales satisfacen una ecuación del tipo (60,87):

$$V = \left\{ \sum_{i=1}^3 g_i V_i \exp(-E_i/kT) \right\} / \sum_{i=1}^3 g_i \exp(-E_i/kT) \quad (4.5.)$$

es decir suponer una distribución estadística de la población de niveles. En esta ecuación g_i es la degeneración de los niveles i (2A_1 , 2E y 6A_1), V_i es el gradiente de campo para ese nivel y E_i la separación energética de los niveles. El cero se toma en el nivel fundamental 2A_1 .

Se puede obtener una indicación cualitativa del fenómeno, suponiendo que $V_3({}^6A_1)$ es nulo, tal como lo hacen Golding y Whitfield (67). Esto es sólo una aproximación pues el pirrolidil derivado, para el cual a partir de medidas magnéticas se sabe que el estado 6A_1 es el fundamental, tiene separación cuadrupolar no nula (pico ancho no resuelto según aquellos autores (67) o bien 0,020 cm/s según Dickman (162)). El hecho que el estado 6A_1 tenga gradiente no nulo se puede explicar por contribuciones de la red y/o polarización(139).

Haciendo los cálculos con E_1 (separación de los niveles 2A_1 y 6A_1) igual a 600 cm^{-1} , se obtiene $V_1 = 0,075 \text{ cm/s}$, $V_2 = -0,040 \text{ cm/s}$ y E_2 , separación entre los niveles 2A_1 y 2E , igual a 180 cm^{-1} . Este valor coincide bastante bien con el de 200 cm^{-1} que da R.M.Golding (65) para el derivado con sustituyente isopropilo. Este autor considera que el compuesto está totalmente en el estado de bajo spin tomando en cuenta efectos de covalencia y de acoplamiento spin-órbita. Es interesante consignar que los valores hallados de V_1 y V_2 conducen a una separación cuadrupolar nula si ambos niveles permanecen degenerados entre sí.

En el ya citado trabajo de Golding y Whitfield (67) estos autores consideran la existencia del equilibrio

ya citado junto a un desdoblamiento por acoplamiento spin-órbita y disminución de simetría y calculan luego una relación teórica entre la separación cuadrupolar y la temperatura, hallando que la separación entre los estados 2T_2 y 6A_1 es del orden de los 400 cm^{-1} , la constante de acoplamiento spin-órbita del orden de los 200 cm^{-1} y la separación de los niveles producidos por el descenso de simetría del orden de los 100 cm^{-1} .

Sin embargo las aproximaciones que se hacen son muy groseras pues: 1) no tienen en cuenta el gradiente de campo en el estado 6A_1 como ya se mencionara más arriba; 2) desprecian efectos de covalencia que deberían hacer aparecer en la fórmula algunos parámetros adicionales y no sólo traducirse en un descenso del valor de la constante de acoplamiento spin-órbita. Esto último ha sido superado en el ya citado trabajo de Golding(65) en el que se incurre en el señalado error de despreciar el estado 6A_1 .

Se considera que en la situación actual el problema de cuales son los valores relativos de las distintas magnitudes y como influyen en ellas diferentes sustituyentes, no está dilucidado. Para lograrlo es necesario estudiar los espectros de efecto Mössbauer y de resonancia paramagnética electrónica en función de la temperatura en cristales únicos de estas sustancias, para poder obtener la mayor información posible sobre los parámetros que miden la covalencia y la deformación de la estructura. De este modo se evitaría la elección arbitraria de parámetros.

V. HALO BIS DITIOCARBAMATOS DE HIERRO (III).

La bibliografía referente a los halo bis ditiocarbamatos, $[(RR'NCS_2)_2FeX]$, (donde X es Cloro o Bromo), es muy limitada y reciente (47,56,84,163,164). Han sido obtenidos en general en forma accidental, independientemente, por grupos de trabajo de Australia, Estados Unidos y por nosotros.

5.1 Estructura cristalográfica.

H.F. Hoskings et al. (84) publicaron recientemente la estructura cristalográfica del Cloro dietilditiocarbamato de hierro (III), $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2FeCl$. Hallaron que esta sustancia está constituida por moléculas discretas, cuya estructura es la de una pirámide de base rectangular, formada por cuatro átomos de azufre y el átomo de cloro en el vértice. El átomo de hierro está sobre el eje que forma la perpendicular al plano de los átomos de azufre, y que pasa por el de cloro y a 0,63 Å por encima del citado plano. La simetría es C_{2v} . Las distancias Cl-Fe y S-Fe son respectivamente 2,27 y 2,32 Å. Dejando de lado los grupos metilos terminales, cada ligante es planar y el Fe coplanar con ambos ligantes, tal como se puede ver en la figura 5.1.1.

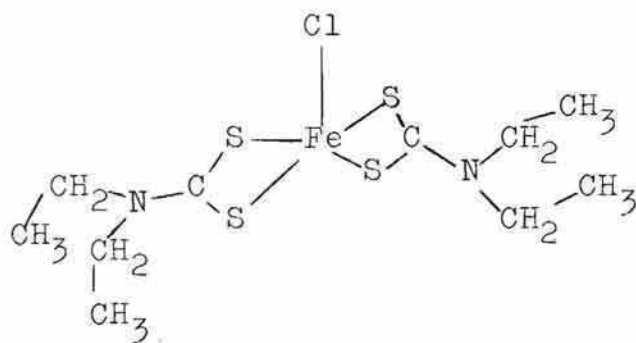


Figura 5.1.1. Estructura de rayos X del $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2FeCl$.

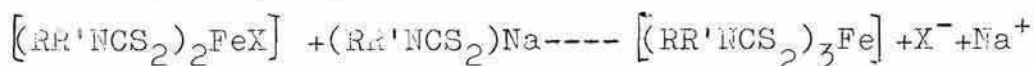
Por métodos crioscópicos hallan los mismos autores que la molécula es monomérica.

Esta sustancia se suma al grupo de compuestos pentacoordinados, cuyo estudio es de muy reciente data(2, 3,109,127,132). En estos compuestos es dable encontrar con frecuencia comportamientos magnéticos intermedios a los de alto y bajo spin (2,3,109,127,132).

5.2. Espectroscopía óptica

Durante el trabajo de preparación de los tris ditiocarbamatos de hierro (III) se percibió que en algunas ocasiones se obtenían productos cuyas soluciones en cloroformo eran "marrones" y otras verdes. Esto coincidió con la publicación del trabajo de Wickman y Trozzolo, (163), que se comenta más adelante, y motivó una revisión total de lo efectuado hasta ese momento en el campo de los tris ditiocarbamatos.

Las sustancias que dan soluciones verdes, ahora identificadas como del tipo $[(RR'NCS_2)_2Fe X]$ pueden ser convertidas en los tris ditiocarbamatos, cuyas soluciones son "marrones", por simple agregado de un exceso de la sal sódica del ligante, según la ecuación:



tal como se puede apreciar siguiendo la reacción espectroscópicamente.

El compuesto pentacoordinado tiene dos bandas muy intensas (ϵ del orden de 10^4) y muy anchas en las zonas de 38.000 y 35.700 cm^{-1} y cuya ubicación exacta depende de los sustituyentes. Este hecho es similar al que se encuentra en los restantes ditiocarbamatos estudiados. Aquellas dos bandas deben atribuirse a transiciones internas en los ligantes ditiocarbámicos(47,102). Además se encuentran tres bandas anchas en aproximadamente 26.600 ;22.700 y

16.000 cm^{-1} que deben ser atribuidas a bandas de transferencia de carga entre el hierro y los ligantes, siendo la de 22.700 cm^{-1} la que corresponde al cloro.(95). Esta última banda es la que diferencia los espectros ópticos de este tipo de sustancias de los espectros de los tris ditiocarbamatos.

Medidas de susceptibilidades magnéticas (84) dan para el etil derivado un valor de μ_{ef} de 3,98 MB, que corresponde al valor "spin solamente" con $S=3/2$ (3,88 MB) es decir que el complejo no es ni de alto ni de bajo spin. Esta situación que sería anómala si el compuesto fuese octaédrico puede ser explicada satisfactoriamente (74,75). Para sistemas d^5 los estados de menor energía son, en orden creciente, 6A_1 , 4T_1 y 2T_2 para O_h (ver figura 4.1.1. en la zona de campos ligantes bajos). En simetría planar (o cuasi planar como es C_{4v}) el estado 4T_1 puede ser el estado fundamental. Este se desdobla en un singulete y un duplete orbital, 4A y 4E . Por su parte el singulete orbital que es el estado fundamental, se desdobla en dos dupletes de Bramers. Esto explicaría la multiplicidad de spin anotada más arriba.

5.3. Espectroscopía infrarroja

La frecuencia de estiramiento C-N para el metil derivado es de 1562 cm^{-1} . Si se compara con el valor de 1533 cm^{-1} que se ha hallado para el nitrosil bis dimetil ditiocarbamato de hierro (II) se encuentra que el mecanismo de delocalización de electrones por unión π es mucho más eficaz en el nitrosil derivado que en el compuesto con cloro.

5.4. Efecto Mössbauer.

Los espectros Mössbauer de estas sustancias constan de dos picos bien resueltos, tal como lo hallaron Wickman y Trozzolo (163) y se confirma en este trabajo.

5.4.1. Corrimientos isoméricos.

En la tabla 5.4.1. se dan los valores de corrimientos isoméricos y separaciones cuadrupolares para algunos derivados clorados de esta serie.

Se puede apreciar que los corrimientos isoméricos son todos del orden de 0,045 cm/s (respecto de ferrocianuro de potasio). Estos valores son típicos para Fe(III) covalente.(43).

Es interesante consignar que los valores de corrimiento isomérico para el metil y el etil derivado están en el orden que cabría esperar desde el punto de vista del efecto inductivo, tal como se explicó en el capítulo II. Sin embargo el derivado con sustituyente isopropilo tiene un corrimiento isomérico menor que aquellos otros compuestos. Esta anomalía se deberá probablemente a un aumento de la unión $d_{\pi}-d_{\pi}$ metal-cloro, y/o un aumento de la covalencia de la unión S-Fe.

Tabla 5.4.1.

Datos de efecto Mössbauer para los Cloro citiocarbamatos de hierro (III)

Sustituyente en el ligante	IS (cm/s)	ΔE_Q (cm/s)	Autor
metilo	0,048	0,265	este trabajo (163)
etilo	0,050	0,260	este trabajo (162)
isopropilo	0,044	0,270	este trabajo (163)

Es interesante comparar los corrimientos isoméricos de estos compuestos con los de los nitrosil ditiocarbamatos de hierro (II). El menor IS de estos compuestos respecto del de los cloro bis ditiocarbamatos de hierro (III) indica claramente la importancia del mecanismo de delocalización de electrones σ por unión π en la determinación del corrimiento isomérico como ya hallara J. Dannon (37-39).

Es muy notable el acuerdo que se logra en la determinación del IS de estos compuestos si se los calcula mediante los correspondientes valores de corrimientos isoméricos parciales hallados en el capítulo II, y el valor de p_{Cl} obtenido de la literatura (82). (0,018 cm/s respecto de ferrocianuro de potasio). Estos datos se encuentran en la tabla 5.4.2.

TABLA 5.4.2.

Corrimientos isoméricos de Cloro bis ditiocarbamatos de hierro(III), calculados a partir de corrimientos isoméricos parciales.-

Sustituyente en el ligante	IS (cm/s)
metilo	0,048
etilo	0,050
isopropilo	0,047

5.4.2. Separaciones cuadrupolares

Los datos de ΔE_Q (ver tabla 5.4.1.) que son del orden de 0,260 cm/s, son mucho mayores que los de cualquier otro compuesto covalente de Fe(III) conocido hasta el momento de la publicación de aquellos espectros. Wickman y Trozzolo (163) adjudicaron originalmente estos datos a

compuestos del tipo $[(R_2NCS_2)_3 Fe]$. Para estos compuestos es razonable esperar una separación cuadrupolar no nula por tratarse de compuestos con simetría menor que O_h . Sin embargo no era verosímil, por no ser tan grande la reducción de simetría, y de tal manera se entendió en el momento correspondiente, que la separación cuadrupolar fuese tan grande. Por esta razón se emprendió una revisión total de lo hecho con los tris ditiocarbamatos de Fe(III) hasta el momento de publicación del trabajo de Wickman y Trozzolo(163) llegándose a la conclusión que las sustancias estudiadas por estos autores, son del tipo discutido en este capítulo, como luego reconocieron ellos mismos en una nota.(163).

VI. CONCLUSIONES

Los objetivos iniciales de este trabajo eran:

1) Verificar si en complejos de hierro pequeñas variaciones estructurales en los ligantes se traducían en variaciones en los parámetros propios del efecto Mössbauer, y correlacionar tales variaciones con las que se hallan por medio de otras técnicas espectroscópicas. A tal fin se eligieron los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro que permiten efectuar esos pequeños cambios estructurales y simultáneamente poseen un grupo NO cuya frecuencia de estiramiento puede dar información estructural importante.

2) Estudiar una sustancia en sus estados oxidado y reducido para poder comparar sus espectros y obtener información relacionada con la influencia del agregado de electrones. A tal fin se eligió el ión nitroprusiato.

3) Estudiar los tris ditiocarbamatos de hierro(III) para los cuales se había postulado un equilibrio entre dos formas magnéticas distintas del mismo compuesto, a saber las de alto y bajo spin.

Se resumen a continuación las conclusiones y resultados principales de este trabajo:

I) El estudio de los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro (II) demostró que mientras la espectroscopía electrónica no da información estructural sensible a los leves cambios estructurales introducidos en la molécula, las otras técnicas empleadas, infrarrojo, resonancia paramagnética electrónica y efecto Mössbauer, dan información que puede ser interpretada en forma coherente. En la serie de compuestos con sustituyentes metilo, etilo e isopropilo, las frecuencias de estiramiento C-N y N-O disminuyen de metilo a isopropilo, lo que se puede interpretar sobre la base de un mayor desplazamiento

de la densidad de carga desde el grupo alquílico hacia el átomo de hierro y el grupo N O. Esta interpretación es compatible con los resultados de resonancia paramagnética y efecto Mössbauer. En efecto la interacción hiperfina hallada por medio de la resonancia paramagnética electrónica y que es debida a la interacción del electrón sin aparear de esos sistemas con el spin nuclear del N del NO, aumenta dentro de la mencionada serie, lo que es coherente con la interpretación dada. Esta ha sido corroborada por su parte por medio del efecto Mössbauer que detecta un crecimiento del corrimiento isomérico dentro de la serie. Estos resultados demuestran que el efecto Mössbauer es capaz de detectar pequeños cambios estructurales aunque ellos se verifiquen a una distancia de cuatro o cinco átomos del núcleo que sufre la transición nuclear y que en estos compuestos el efecto inductivo se transmite al átomo de hierro a través de los orbitales d y no por los orbitales s como piensan algunos autores. También se pudo mostrar que ninguno de los diagramas de correlación corrimiento isomérico- población de orbitales s, publicados hasta el momento, es de utilidad para discutir sustancias fuertemente covalentes como son éstas.

Asimismo un grosero análisis de la población electrónica para estos compuestos usando el diagrama de Manoharan y Gray (113) para el ión nitroprusiato, indica que estos compuestos no pueden ser considerados como conteniendo el ión NO^+ como puntualizan la mayoría de los autores(34,38,70).

Finalmente todas las técnicas utilizadas apuntan en el sentido de que no es posible utilizar en estos compuestos la hipótesis de Gray y Ballhausen(69) de que en sustancias del tipo MX_5Y (del cual los nitrosil bis ditiocarbamatos son un caso particular) se pueda despreciar la unión π ecuatorial. Por el contrario parece ser de importancia fundamental como se demuestra con el fenil derivado,

cuyos parámetros espectroscópicos apuntan a una sustancial delocalización de electrones π hacia el grupo fenilo, hecho corroborado por un reciente trabajo de resonancia magnética nuclear (66) sobre trisditiocarbamatos que contienen grupos fenilo como sustituyentes en los ligantes. Sin embargo el valor del corrimiento isomérico para el fenil derivado es mayor de lo que correspondería con esta hipótesis por lo que se ha postulado un mecanismo de hiperconjugación simultáneo con el de delocalización o bien que cualitativamente el esquema de niveles sea diferente. Esta anomalía también se verifica para el valor de la separación cuadrupolar, puesto que una disminución de electrones π implicaría, de acuerdo a lo calculado, un aumento del gradiente de campo eléctrico. Sería interesante estudiar el efecto Mossbauer de compuestos de esta serie con ligantes mixtos del tipo N metil N fenil para tratar de clarificar este problema.

Luego, suponiendo que el diagrama de Manoharan y Gray es aplicable cualitativamente a los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro(II), se calcularon los valores de la separación cuadrupolar a partir del valor de la separación cuadrupolar en el ión nitroprusiato, por un método sugerido por J. Denon (38), hallándose buen acuerdo entre los valores experimentales y los calculados.

También se ha encontrado que es factible definir corrimientos isoméricos parciales p_i para los distintos ligantes. Estas magnitudes son aditivas. El tratamiento, originalmente propuesto por Herber et al. (82) para compuestos donde el Número Atómico Efectivo del hierro es 36, y cuya aplicación se ha extendido en este trabajo a compuestos con cargas formales distintas de cero, muestra bien a las claras que lo importante en la determinación de las propiedades electrónicas (y por ende en los corrimientos isoméricos) es la correlación de donación y retrodonación de elec-

trones al formarse los distintos tipos de unión.

II) El estudio del efecto Mössbauer en soluciones congeladas de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$ y de su producto de reducción electro-lítica, dejó como saldo fructífero la comprobación de que es posible trabajar en soluciones congeladas puesto que, dentro de la sensibilidad del equipo usado, no se encontró diferencia alguna en los parámetros de efecto Mössbauer de aquella sustancia respecto de los que se miden en una muestra policristalina. Por otra parte se verificó que esta técnica permite medir el efecto Mössbauer en sistemas que no pueden ser aislados al estado sólido. Esto deja la puerta abierta para poder dilucidar problemas relacionados con la cinética de reacciones químicas en solución, mediante el congelamiento del equilibrio, siempre que se pueda construir un equipo capaz de realizar un espectro en un tiempo suficientemente corto, lo que implica una técnica de conteo de rayos gamma superior a la que se poseía durante la realización de este trabajo.

Los espectros de la sustancia reducida muestran cómo el efecto Mössbauer puede ser de utilidad para la determinación de estructuras o mejor dicho para decidir entre dos o más de ellas. El conocimiento del diagrama de Manoharan y Gray y de los hechos teóricos vinculados a la separación cuadrupolar hubiese permitido, en su momento, descartar la hipótesis usual de que el producto de reducción obtenido, hubiese sido el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, que debería dar una separación cuadrupolar menor que la hallada, debido a que la ocupación del orbital $7e$ del citado diagrama, disminuye el gradiente de campo eléctrico. Por otra parte el aumento del corrimiento isomérico al pasar al producto de reducción, indica un mayor apantallamiento de electrones s que en la sustancia original, consistente con el hecho de que el producto de reducción es el $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^-$. En relación a este sistema interesaría medir los parámetros de efecto Mössbauer correspondientes al otro producto de reducción, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, cu-

ya obtención se puede lograr(150),utilizando BH_4Na .

III) En los tris ditiocarbamatos de hierro(III) no se encontró diferencia sustancial de corrimiento isomérico de los compuestos, tengan estos como estado fundamental el 6A_1 (caso del pirrolidil derivado) o bien tengan el 2T_2 como fundamental (casos restantes). Esto implica que no existe la diferencia intrínseca en los parámetros de efecto Mössbauer que postulan algunos autores (37-39,43). Esto implica que la transición complejo spin alto a complejo de spin bajo de por sí no cambia la distribución de electrones s y d y por lo tanto no involucra una variación de corrimiento isomérico. Es decir que la distribución de los electrones está determinada por la naturaleza de los ligantes y el hecho de pasar del caso spin alto al de spin bajo (manteniendo los mismos ligantes y la geometría de la molécula) no tiene mayor influencia, al menos en este caso.

Se encontró también que existe una correlación entre el momento magnético y el corrimiento isomérico para estas sustancias, disminuyendo ambos en forma paralela. Esto se puede explicar si se asimila la disminución del corrimiento isomérico a un aumento de la covalencia, lo que se puede indicar como debido a una deformación de la esfera de coordinación, ocasionada por razones electrónicas y estéricas.

Se encontró también una relación entre el momento magnético y la separación cuadrupolar, correspondiendo un aumento de uno de ellos a una disminución del otro, lo que se puede atribuir a diferentes contribuciones de las estructuras de alto y de bajo spin a la separación cuadrupolar.

Mediante un cálculo muy grosero, a partir de los momentos magnéticos se encontró que la separación entre los niveles 6A_1 y 2T_2 es de aproximadamente 640 cm^{-1} para el metil derivado, mientras que para el de butilo es de alrededor de 275 cm^{-1} , siendo el triplete orbital en ambos casos el de menor energía.

Luego se mostró como una disminución de simetría desdobló el nivel 2T_2 , posibilitando un aumento de la unión π , y

se procuró ver si los datos experimentales para el metil derivado satisfacen una ecuación del tipo:

$$V = \sum g_i V_i \exp(-E_i/kT) / \sum g_i \exp(-E_i/kT)$$
 donde g_i y V_i son respectivamente la degeneración y la separación cuadrupolar del nivel i . Se halla buen acuerdo con los pocos datos experimentales disponibles (si se supone que $V_{6A_1} = 0$) con los valores siguientes: a) que la separación entre el nivel 2A_1 y el 2E , producidos a partir del 2T_2 es de 180 cm^{-1} y b) que $V_{2A_1} = 0,075 \text{ cm/s}$ y $V_{2E} = -0,040 \text{ cm/s}$. Incidentalmente se puede decir que estos valores conducen a una separación cuadrupolar nula si ambos niveles permanecen degenerados, lo que parece indicar que la mayoría de los complejos de hierro (III) de bajo spin presentan una mayor o menor deformación de la simetría esférica. Sin embargo a aquellos valores no se les debe asignar demasiada importancia y debe esperarse un cálculo completo para lo cual se debe contar con buenas funciones de onda. Es importante obtener datos de resonancia paramagnética electrónica para lograr evaluar las contribuciones de los ligantes a las funciones de onda para poder calcular con ellas el gradiente de campo en el núcleo.

IV) Luego se estudiaron los halo bis ditiocarbamatos de Fe(III) producidos accidentalmente. Se encontró que su corrimiento isomérico es muy similar al de los nitrosildi-tiocarbamatos de Fe(II), lo que prueba una vez más la afirmación de que un determinado rango de IS no es privativo de un estado de oxidación dado. Por otra parte el alto valor de sus separaciones cuadrupolares fué el toque de atención que llevó a la identificación de estas sustancias pues valores de ΔE_Q tan grandes sólo se podían concebir con una desviación muy grande de la simetría.

Esto muestra una vez más que una adecuada interpretación de los parámetros de efecto Mössbauer puede ser útil como diagnóstico estructural.

Se ha pretendido a todo lo largo de esta tesis demostrar la utilidad del efecto Mössbauer, como herramienta independiente y como complemento de todas las demás técnicas espectroscópicas. Con el objeto de que se tenga un panorama general de la espectroscopía se agrega en el apéndice un resumen de este tipo de técnicas.

Asimismo se ha tratado de unificar la información obtenida a partir de las distintas técnicas, lográndose en general buen acuerdo. Este tipo global de estudios espectroscópicos está abriéndose camino como lo indican los trabajos de Golding y su escuela (65-67) y en escala más modesta esta tesis. Junto a ellos merece mencionarse el estudio emprendido por König y Madeja (106) quienes están trabajando sobre el equilibrio entre estados 5T_2 y 1A_1 en algunos bis (1,10) fenantrolín derivados de Fe(II) por medio de técnicas magnéticas, infrarrojo y efecto Mössbauer.

VII. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Preparación de los complejos.

Para la realización del presente trabajo se sintetizaron dos líneas principales de compuestos, a saber:

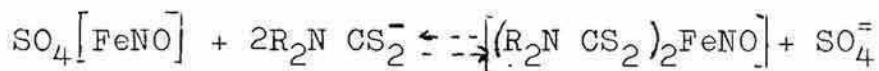
- a) nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro (II), $[(R_2NCS_2)_2FeNO]$;
- b) tris ditiocarbamatos de hierro (III), $[(R_2NCS_2)_3Fe]$.

Como preparación intermedia se sintetizaron las sales sódicas de los ácidos ditiocarbámicos disustituídos, de fórmula general R_2NCS_2Na para cuya obtención se siguió la técnica de Houben-Weyl (85) que consiste esencialmente en mezclar la amina a usar (secundaria o primaria según sea el caso) con tres o cuatro veces su peso en agua y agregar, bajo agitación constante, la dosis teórica de CS_2 , refrigerando el recipiente donde se efectúa la reacción. Luego se agrega una cantidad equimolecular de hidróxido de sodio, prosiguiendo la agitación. Esta técnica es superior a otras pues aprovecha totalmente la amina, que es el reactivo más costoso que se emplea en esta síntesis, evitándose subproductos del tipo $(R_2NCS_2^-)(NR_2H_2^+)$, provenientes del ataque del producto ya formado sobre amina que aún no hubiera reaccionado. La solución así obtenida se filtra al vacío y se recristaliza de agua.

Se usaron drogas pro análisis. El CS_2 se purificó siguiendo la técnica de Vogel (152).

Mediante la técnica arriba descripta se sintetizaron las sales con sustituyentes metilo, etilo, isopropilo y fenilo.

Para sintetizar los nitrosil bis ditiocarbamatos de hierro se siguió la técnica de Cambi y Cagnasso (24). Esta técnica consiste en agregar, en atmósfera de NO, la sal del ácido ditiocarbámico sustituido, en leve exceso, a una solución acuosa al 1% de SO_4Fe , saturada a 0° C con NO. Precipita un polvo verde cuyo tinte varía del esmeralda al pardo según los sustituyentes.



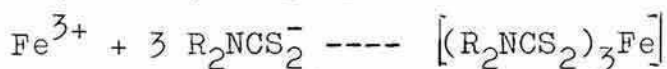
El dispositivo experimental empleado en esta síntesis se muestra en la figura 7.1.1. En el embudo, provisto de una placa porosa de grano muy fino, se coloca, previo cierre de la conexión a la línea de vacío, una solución al 1% de SO_4Fe en agua destilada hervida (para evitar la oxidación). Se enfría el sistema con hielo y sal mientras se hace burbujear nitrógeno (grado de pureza= tres bandas), luego se hace burbujear NO, que se obtiene agregando ácido sulfúrico 2N a NO_2Na en presencia de SO_4Fe . (53).

Después de un lapso de alrededor de 1/2 hora, que es suficiente para saturar la solución con NO, se agrega el ditiocarbamato de sodio disustituído, en forma de una solución o suspensión acuosa (circunstancia que depende del radical sustituyente, que afecta fuertemente la solubilidad). La solución de $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{Na}$ está contenida en la ampolla de decantación que forma parte del dispositivo. Durante el agregado de la sal se prosigue el burbujeo de NO y N_2 durante un par de minutos para asegurar la completitud de la reacción, y luego se filtra al vacío en el mismo embudo. Se recrystaliza repetidas veces de una solución diluida de cloroformo.

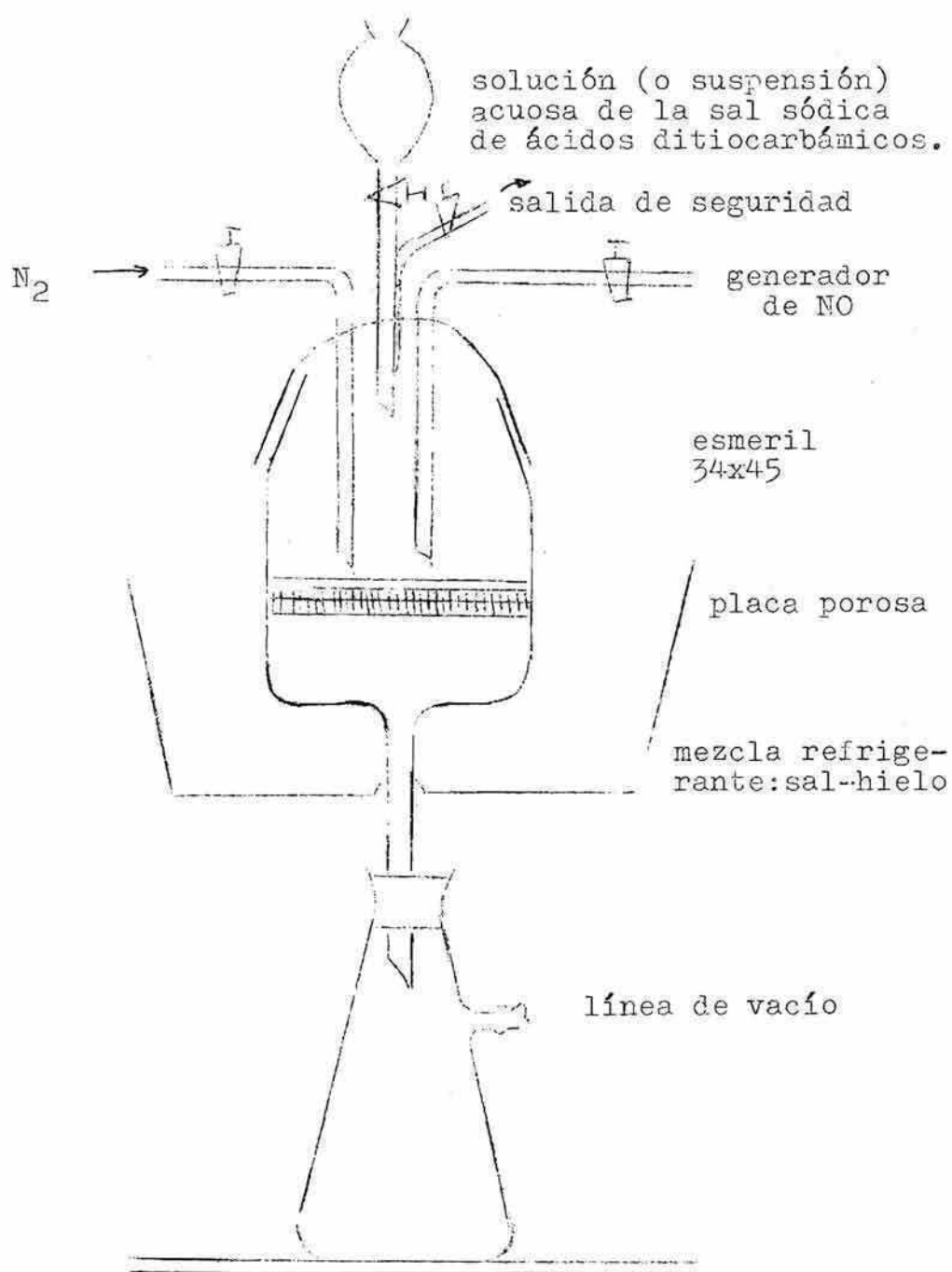
Se sintetizaron así los derivados de las sales sódicas mencionadas más arriba.

Para obtener los tris ditiocarbamatos de hierro(III) se siguieron dos métodos distintos:

a) se hace reaccionar Cl_3Fe en solución acuosa con el ditiocarbamato de sodio apropiado. Precipita el $[(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3\text{Fe}]$ en forma inmediata. Se filtra al vacío y se recrystaliza de cloroformo (41). Así se obtuvieron derivados con sustituyentes metilo, etilo, isopropilo.

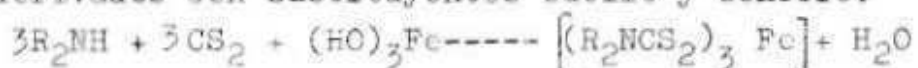


b) El método que se discutirá a continuación tiene la ventaja que no requiere la síntesis previa de la sal sódica



7.1.1. Dispositivo para sintetizar nitrosil bis ditiocamatos de Fe(II)

del ácido ditiocarbámico. Consiste (29) en agitar la amina correspondiente, disuelta en alcohol absoluto, con hidróxido férrico, recién precipitado y secado, en exceso, y agregar luego CS_2 en cantidad equimolecular con la amina. La reacción se completa rápidamente. Así se obtuvieron los derivados con sustituyentes butilo y bencilo.



Los compuestos son de color que varía de negro a "marrón" y de aspecto lustroso.

En ambos métodos conviene trabajar a temperaturas del orden de los 0°C , y sin trazas de ácidos pues es fácil que se obtengan los tris ditiocarbamatos de $\text{Fe}(\text{III})$ impurificados por complejos del tipo $[(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}]$ de color verde. En este error incurrieron varios autores (161,163). Más adelante se indica el método de síntesis de los halo bis ditiocarbamatos de hierro(III).

A los efectos del trabajo con los trisditiocarbamatos se necesitaba medir con bastante precisión la relación de intensidades de los dos picos de absorción en efecto Mössbauer tal como se explicó en el capítulo IV. A tal fin se requería tener compuestos ricos en Fe^{57} (que en el hierro natural sólo tiene una abundancia de alrededor del 2% como se ve en la tabla 1.3.1.). Para ello se sintetizaron los trisditiocarbamatos de hierro (III) en cantidades del orden de los miligramos, usando las mismas técnicas anteriores, adecuadas en el sentido de usar en exceso los reactivos que no contuvieran hierro, para desplazar los equilibrios hacia el lado de la formación de los complejos, de modo de aprovechar al máximo el hierro.

El isótopo de hierro se empleó como Fe_2O_3 (enriquecido al 90% en Fe^{57}) que se redujo a hierro metálico usando la técnica habitual (corriente de H_2 a 700°C (20)). Una vez obtenido el hierro metálico se convertía en Fe^{3+} por repetidas evaporaciones con agua regia. En este punto debe

recalcarse otra vez la necesidad de llevar bien a sequedad el residuo para evitar excesos de ácido que entorpezcan la posterior síntesis de los tris ditiocarbamatos de hierro (III).

El control de la identidad de los compuestos sintetizados con Fe^{57} se efectuó comparando sus espectros infrarrojos y ópticos con los de los compuestos sintetizados con hierro natural, que han sido controlados por análisis químico como se mencionará más abajo.

Los tris ditiocarbamatos de hierro (III) tienen bandas de absorción en el espectro óptico, en la zona de los 2.600 y 2.800 Å (bandas de transferencia de carga internas del ligante (102)) y en la zona de 3.450;3850; 5.100 y 6.000 Å, correspondientes a transferencias metal-ligante. En la zona de los 15.000 Å hay una débil banda d---d cuya posición exacta depende del ligante, siendo sensible a pequeñas variaciones en el sustituyente(47). Se encontró que la banda de 3.850 Å se divide al sustituirse uno de los ligantes bidentados por un átomo de un halógeno, lo que condujo, como ya se explicara antes, a la identificación de los halo bis ditiocarbamatos de Fe(II).

Los halo bis ditiocarbamatos de Fe(III) fueron separados de los tris ditiocarbamatos de hierro (III) por recristalización fraccionada de benceno.

El método para sintetizar aquéllas sustancias consiste simplemente en tratar una solución del correspondiente tris ditiocarbamato de Fe(III) en algún solvente orgánico (benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, etc.) con un hidrácido halogenado.

El producto de la reducción electrolítica del ión nitroprusiato fué obtenido como se describe en el capítulo correspondiente.

7.2. Análisis químico

Tanto los nitrosil ditiocarbamatos de hierro (II) como los tris ditiocarbamatos de hierro(III) y el cloro dimetil ditiocarbamato de hierro (III) fueron controlados por medio del análisis químico, no así las sales de sodio de los ligantes.

Los análisis de los tris ditiocarbamatos de hierro (III) fueron realizados, como ya se dijera, sobre las muestras sintetizadas con hierro natural, dado que del producto enriquecido con Fe^{57} se disponía poca cantidad.

Los micro-análisis de C,H,N y S fueron realizados por el Dr. A.Bernhardt del "Mykroanalytisches Laboratorium " en el "Max Planck Institut für Kohlenforschung" y por la Dra. B.B. de Deferrari de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Los análisis de hierro fueron realizados en escala semimicro por las técnicas habituales (103). En las tablas 7.2.1 a 7.2.3. se especifican los datos calculados y los resultados obtenidos para los citados análisis.

7.3. Técnicas espectroscópicas clásicas.

7.3.1. Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Beckman IR-5, con óptica del ClNa y en algunos pocos casos, un Beckman IR-9 con óptica de BrK . Las muestras sólidas fueron estudiadas en forma de emulsiones en aceite de Nujol o Halocarbon o en forma de una delgada capa de sustancia, obtenida evaporando sus soluciones clorofórmicas sobre las celdas de ClNa .

Las emulsiones se obtuvieron según la técnica habitual, procurando obtener en la molienda de la sustancia un polvo muy fino, de modo de reducir al mínimo los problemas originados en efectos intermoleculares y cristalinos, ya mencionados en el capítulo II.

TABLA 7.2.1.

Análisis químico de nitrosil bis ditiocarbamatos de Fe(II)

Sustituyentes en el ligante	Calculado(%)					Obtenido (%)				
	C	H	N	S	Fe	C	H	N	S	Fe
Metilo	22,1	3,7	12,9	39,3	17,1	22,2	3,5	12,5	39,9	17,3
Etilo	31,4	5,3	10,9	33,6	14,6	31,2	5,1	10,6	34,0	14,9
iso-Propilo	38,3	5,4	9,6	29,2	12,7	38,1	6,0	9,3	29,6	12,9
Fenilo	54,3	3,5	7,3	22,3	9,7	54,4	3,4	7,0	22,1	9,5

TABLA 7.2.3

Análisis químico de cloro bis ditiocarbamatos de Fe(III)

Metilo	21,7	3,6	8,4	33,6	16,8	21,0	3,3	8,0	38,4	18,2
--------	------	-----	-----	------	------	------	-----	-----	------	------

TABLA 7.2.2

Análisis químico de tris diiocarbamatos de hierro(III), $\text{Fe}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3$

Sustituyentes en el ligante	Calculado (%)					Obtenido (%)				
	C	H	N	S	Fe	C	H	N	S	Fe
Metilo	26,0	4,4	10,1	46,2	13,4	27,5	4,6	10,5	46,7	12,7
Etilo	36,0	6,0	8,4	38,4	11,2	35,3	6,3	7,8	37,3	11,6
iso-Propilo	43,1	7,2	7,2	32,9	9,6	43,4	7,2	7,0	33,1	9,2
Butilo	48,6	8,1	6,3	26,3	8,4	48,1	8,2	5,8	27,2	8,9
Bencilo	61,8	4,9	4,9	22,1	6,5	61,1	4,9	4,4	20,1	6,5

7.3.2. Espectroscopía óptica.

Los espectros ópticos fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 137 UV para el rango de 300 a 750 m μ , con celdas de cuarzo de uno o cuatro centímetros de camino óptico. Las concentraciones habituales de las soluciones eran de 10^{-4} moles/litro y los solventes usados, cloroformo, benceno y acetona. Excepcionalmente se ha usado un espectrofotómetro Beckman DK-2 para el rango de 750 a 2.000 m μ , con celdas de cuarzo de igual espesor.

7.3.3. Resonancia Paramagnética electrónica.

Estos espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Varian V-4500, equipado con una unidad de modulación de campo de 100Kc. y las microondas fueron de una frecuencia de alrededor de 9.500 Mc/s. Se utilizaron tubos de cuarzo de 3mm. de diámetro para contener las soluciones, que en general fueron clorofórmicas, y cuyas concentraciones fueron de un orden de un átomo de Fe por cada 10^4 - 10^5 moléculas de solvente, lo que representa aproximadamente 10^{-3} a 10^{-4} moles por litro.

Como sustancia de referencia para las mediciones del factor giromagnético g, se usó difenil picril hidracilo, (DPPH), cuyo g se tomó como 2,0036 (5,124).

7.4. Espectroscopía Mössbauer.

Se utilizaron dos equipos contruidos por el grupo de Efecto Mössbauer del departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, con la participación de este autor.

Los detalles generales de ambos equipos son similares a los de la literatura(31). La principal diferencia entre ambos equipos estriba en la parte mecánica. El primer

equipo, desde el punto de vista cronológico, tiene un sistema mecánico consistente en dos parlantes de alta fidelidad UNIVERSITY C8HC, acoplados rígidamente entre sí por un tubo de plata alemana, sobre el cual va montado la fuente (o el absorbente según el caso) (Figura 1.3.4.). Por el contrario el segundo equipo consta de un parlante de la misma marca acoplado a un transductor SANBORN 6LV2; la bobina del parlante se mueve rígidamente acoplada al núcleo del transductor y porta la fuente radiactiva. El transductor posee dos salidas independientes, que dan en cada instante una señal proporcional a la velocidad con que se mueve su núcleo magnético. Este último dispositivo permite obtener una respuesta más lineal del parlante pero tiene como inconveniente su mayor inestabilidad frente a perturbaciones exteriores (p.ej. vibraciones).

La calibración de la escala de velocidades a que se ha hecho referencia ya en el capítulo I, se efectuaba diariamente, utilizando un absorbente de Fe, tal como se explica en la sección 1.3.3.3. Para cada espectro se determinaba la posición del cero de velocidades por medio de un cortocircuito que simula modular todos los pulsos con velocidad nula. Esto se efectuaba antes y después de cada uno de ellos, descartándose aquéllos en los cuales hubiera habido una variación de la posición del cero, debida en general a inestabilidades de las fuentes de tensión.

Si el equipo está en condiciones, el cero debe ocupar un sólo canal, es decir todos los pulsos, cualquiera fuera la velocidad de la fuente al emitirse el rayo gamma correspondiente, deben acumularse en ese canal. El mayor o menor ancho del cero daba cuenta pues, de la mayor o menor bondad del espectro.

Los sólidos fueron puestos en portamuestras hechos de Lucite y cubiertos por una hoja de aluminio de espesor 0.1 mm. o bien con tapas de Lucite de 1/2 mm. de espesor. Las sustancias bajo estudio eran usadas como absorbentes y el

movimiento relativo fuente/absorbente se imprimía montando la fuente de Co^{57} en Cu o Cr, sobre el brazo solidario con el (o los) altoparlante(s). (Figura 1.3.4.).

APENDICE

La tabla de caracteres del grupo D_3 es (115):

	E	$2C_3$	$3C_2'$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Sea el siguiente sistema de coordenadas para una molécula del grupo D_3 :

- el eje z es el eje terciario, tal que pasa por el punto (1,1,1) en el sistema de ejes del octaedro(54);
- el eje "y" es uno de los ejes C_2' (el rotulado 1 específicamente).(ver figura A.1)

En este caso las matrices de rotación son:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^+ = \begin{bmatrix} -a & b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^- = \begin{bmatrix} -a & -b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$${}^1C_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad {}^2C_2' = \begin{bmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad {}^3C_2' = \begin{bmatrix} a & -b & 0 \\ -b & -a & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

donde $a=1/2$ y $b=(3)^{1/2}/2$.

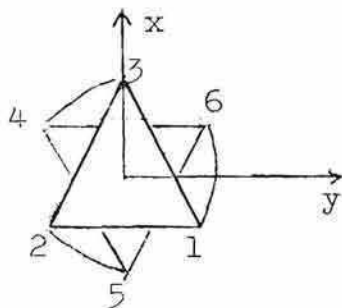


Figura A.1. Sistema de ejes para un complejo de simetría D_3 , con la correspondiente numeración de ligantes.

tabla de transformación de orbitales d

E	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}
C_3^+	$-ad_{x^2-y^2} - bd_{xy}$	$bd_{x^2-y^2} - ad_{xy}$	$bd_{yz} - ad_{xz}$	$-ad_{yz} - bd_{xz}$	d_{z^2}
C_3^-	$-ad_{x^2-y^2} + bd_{xy}$	$-bd_{x^2-y^2} - ad_{xy}$	$-bd_{yz} - ad_{xz}$	$-ad_{yz} + bd_{xz}$	d_{z^2}
1C_2	$d_{x^2-y^2}$	$-d_{xy}$	d_{xz}	$-d_{yz}$	d_{z^2}
2C_2	$-ad_{x^2-y^2} - bd_{xy}$	$-bd_{x^2-y^2} + ad_{xy}$	$-ad_{xz} + bd_{yz}$	$ad_{yz} + bd_{xz}$	d_{z^2}
3C_2	$-ad_{x^2-y^2} + bd_{xy}$	$bd_{x^2-y^2} + ad_{xy}$	$-ad_{xz} - bd_{yz}$	$ad_{yz} - bd_{xz}$	d_{z^2}

TABLA DE INTERCONVERSIÓN DE UNIDADES ENERGÉTICAS *

erg	eV	cm ⁻¹	°K	kcal/mol	cm/s ^{**}
1	6.24 (11)	5.04 (13)	7.24 (15)	1.44 (13)	1,30 (18)
1,60 (-12)	1	8.07 (3)	1.16 (4)	2.31 (1)	2.08 (6)
1.99 (-16)	.1.24 (-4)	1	1.44 (0)	2.86 (-3)	2.58 (2)
1.38 (-16)	.8.62 (-5)	6.95 (-1)	1	1.99 (-3)	1.79 (2)
6.95 (-14)	.4.34 (-2)	3.50 (2)	5.03 (2)	1	9.02 (4)
7.70 (-19)	4.81 (-7)	3.88 (-3)	5.58 (-3)	1.10 (-5)	1

* A lo largo de cualquier fila, todas las entradas corresponden a la misma cantidad de energía, expresada en las unidades que encabezan cada columna. Por comodidad tipográfica la expresión $\times 10^{-B}$ ha sido escrita A (-B).

**Mientras que todos los demás factores de conversión son universales, los que implican unidades de velocidad son específicos para el rayo gamma de 14,4 keV del Fe⁵⁷

RESUMEN DE TECNICAS ESPECTROSCOPICAS

- 1) Resonancia magnética nuclear: Utiliza radiofrecuencias del orden de los 5 a 100 Mc. Detecta transiciones entre estados de spin nuclear con un campo magnético aplicado.
- 2) Resonancia cuadrupolar nuclear: Detecta el desdoblamiento de los niveles nucleares, debido a una interacción del gradiente de campo eléctrico con el momento cuadrupolar nuclear. Las energías son del mismo orden que en el caso anterior.
- 3) Resonancia paramagnética electrónica: Detecta transiciones entre distintos estados de spin electrónico, con un campo magnético aplicado. Las transiciones son inducidas por microondas del orden de los 9.500 Mc.
- 4) Espectroscopía rotatoria: Se observan transiciones entre distintos estados rotatorios de una molécula. Las transiciones ocurren en la zona de las microondas, excepto para moléculas muy livianas, donde ocurren en el infrarrojo lejano.
- 5) Espectroscopía Infrarroja: Se observan transiciones entre estados vibratorios y vibratorios-rotatorios de las moléculas. La zona de trabajo es de 200 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .
- 6) Espectroscopía Raman: Esta técnica mide transiciones vibratorias pero lo efectúa midiendo la radiación dispersada en lugar de la absorbida. La zona de frecuencias de trabajo está en la región visible del espectro.
- 7) Espectroscopía electrónica: Se observan transiciones entre estados electrónicos de átomos y moléculas. El rango de trabajo abarca las regiones visible, ultravioleta y ultravioleta lejano del espectro (100- 8.000 Å).
- 8) Espectroscopía de rayos gamma: Este tipo de espectroscopía mide la energía de transición entre estados permitidos de ciertos núcleos. Las energías son del orden de 10^4 a 10^5 ev. (Ver capítulo I).

BIBLIOGRAFIA

1. Abragam, A. y Pryce, M.H., Proc. Roy. Soc. A205, 135 (1961).
2. Alderman, P. y Owston, P.G., Nature (Londres), 178, 1071 (1956).
3. Alderman, P., Owston, P.G. y Rowe, I., J. Chem. Soc., 668 (1962).
4. Allen, C., Gladney, H. y Glarum, S., J. Chem. Phys., 40, 3135 (1964).
5. Al'tshuler, S.A. y Kozyrev, B.M., "Electron Paramagnetic Resonance", Academic Press, New York, (1964).
6. Ansaldo, E., Caride, A., Jech, A., Panepucci, H. y Frank, E., 44^a Reunión de la Asociación Física Argentina (1964) (fuera de programa).
7. Baker, J.W. y Nathan, W.S., J. Chem. Soc., 1844 (1935).
8. Ballhausen, C.J., "Introduction to Ligand Field Theory", Mc.Graw Hill Inc., New York, (1962).
9. Ballhausen, C.J. y Gray, H.B., "Molecular Orbital Theory" W.A. Benjamin Inc., New York (1965).
10. Ballhausen, C.J., y Gray, H.B., Inorg. Chem., 1, 111, (1962).
11. Barrow, G.M., "Molecular Spectroscopy", Mc.Graw.Hill. Inc. New York, (1962).
12. Basolo, F. y Pearson R.G., "Mechanisms of Inorganic Reactions", J. Wiley and Sons., New York (1958).
13. Bernal, I. y Harrison, S., J. Chem. Phys., 34, 103 (1961).
14. Bernal, I. y Hockings, E.F., Proc. Chem. Soc., 361, (1962)
15. Black, P.J., Longworth, G. y O'Connor, D.A., Proc. Phys. Soc., 83, 937, (1964).
16. Bleaney, B. y Stevens, K.W.H., Repts. Progr. in Phys. 16, 108 (1953).
17. Bodmer, A.R., Nucl. Phys., 21, 347,, (1960).
18. Brady, P., Duncan, J. y Mok, K., Proc. Roy. Soc. A287, 343, (1965).
19. Brand, J.C. y Speakman, J.C., "Molecular Structure", F. Arnold Ltd., Londres, (1960).
20. Brauer, G. (ed), "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", F. Enke, (1954).
21. Buerger, K., Proc. IX International Coordination Chemistry Congress, 385 (1966)

22. Bunbury, D. St. P., "The Mössbauer Effect and its applications", Monografias de Fisica, Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas, XXIII, (1965).
23. Burns, G., Phys. Rev., 123, 1634, (1961).
24. Cambi, L. y Cagnasso, A., Atti. Accad. Naz. Lincei, 13, 254 (1931).
25. Cambi, L. y Cagnasso, A., Atti. Accad. Naz. Lincei, 13, 809 (1931).
26. Cambi, L. y Malatesta L., Ber. dtsch. chem. Ges., 70, 2067 (1937).
27. Cambi, L. y Szegö, L., Ber. dtsch. chem. Ges., 65, 2591, (1931).
28. Cambi, L. y Szegö, L., Ber. dtsch. chem. Ges., 66, 656, (1933).
29. Cambi, L., Szegö, L. y Cagnasso, A., Atti. Accad. Naz. Lincei, 15, 266, (1931).
30. Cambi, L., Szegö, L. y Cagnasso, A., Atti. Accad. Naz. Lincei, 15, 329, (1931).
31. Cohen, R. I., McMullin, P. G. y Wertheim, G. K., Rev. Sci. Instr., 33, 1358, (1962).
32. Costa, N. L., Danon, J. y Xavier, R., J. Phys. Chem. Solids, 23, 1783, (1962).
33. Cotton, E., J., Phys. Radium, 21, 23, (1960).
34. Cotton, F. A. y Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers Inc., New York, (1963).
35. Coulson, C. A., "Valence", Oxford Univ. Press., New York, (1960).
36. Chatt, J., Duncanson, L. y Venanzi, L., Suomen Kem., 29, 75, (1963).
37. Danon, J., J. Chem. Phys., 39, 236, (1963).
38. Danon, J., J. Chem. Phys., 41, 3378, (1964).
39. Danon, J., Tercera Conferencia Internacional de Efecto Mössbauer, en Rev. Mod. Phys., 36, 459, (1964).
- 39B. Danon, J., comunicación particular. (1964).
40. Danon, J., Muniz, R. y Panepucci, H., J. Chem. Phys., 41, 3651,
41. Delépine, M., Bull. Soc. Chim. Fr., IV, 3, 643, (1908).
42. Disatnik, Y. Escuela Latinoamericana de Física, Mexico (1965).
43. Duncan, J. F. y Golding, R. M., Quart. Rev. XIX, 36, (1965).
44. Dunn, T. M., "Modern Coordination Chemistry" ed. por J. Lewis y R. G. Wilkins, Interscience Publishers, New York (1960).
45. Earnshaw, A. Hewlett, P. y Larkworthy, L. F., Nature (Londres) 199, 483, (1963).
46. Epstein, L. M., J. Chem. Phys. 40, 435, (1964).

47. Ewald, A.H., Martin, R.L., Ross, I.G. y White, A.H., Proc. Roy. Soc. A280, 235, (1964).
48. Eyring, H., Walter, J. y Kimball, G., "Quantum Chemistry", J. Wiley and Sons., New York, (1960).
49. Feltham, R.D., comunicación particular.
50. Feltham, R.D. y Nyholm, R.S., Inorg. Chem., 4, 1334, (1965).
51. Feltham, R.D. y Silverthorn, W., Proc. IX International Coordination Chemistry Congress, 77, (1966).
52. Fermi, E. y Segré, E., Z. Physik, 82, 729, (1935).
53. Fernelius, C.W. ed. "Inorganic Synthesis" Mc. Graw Hill, New York, (1946). Tomo 2°.
54. Figgis, B.N., "Introduction to ligand fields", Interscience Publ., New York, (1966).
55. Frank, E. y Abeledo, C.R., XI Sesiones Químicas Argentinas, Bahía Blanca, (1964).
56. Frank, E. y Abeledo, C.R., Inorg. Chem., 5, 1453, (1966).
57. Frank, E. y Abeledo, C.R., Proc. IX International Coordination Chemistry Congress, 406, (1966).
58. Frauenfelder, H., "The Mössbauer Effect", W.A. Benjamin Inc. New York, (1962).
59. Freeman, A.J. y Watson, R.E., Phys. Rev., 131, 2566, (1963).
60. Gibb, T.C. y Greenwood, N.N., J. Chem. Soc. 6989, (1965).
61. Gibson, J.G., Nature (Londres), 196, 64, (1962).
62. Gillespie, R.J., J. Chem. Soc., 4672, (1963).
63. Glasstone, S., "Tratado de Química Física", Aguilar, Madrid, (1960).
64. Gol'danskii, V.I., Makarov, E.R. y Khrapov, V.V., Phys. Letters 3, 344, (1963).
65. Golding, R.M., a publicarse.
66. Golding, R.M., Tennant, W.C., Kanekar, C.R., Martin, R.L. y White, A.H., J. Chem. Phys., 45, 2688, (1966).
67. Golding, R.M. y Whitfield, H.J., Trans. Faraday Soc., 62, 1713, (1966).
68. Gray, H.B., "Electrons and Chemical Bonding", W.A. Benjamin Inc. New York, (1965).

69. Gray, H.B. y Ballhausen, C.J., *Inorg. Chem.*, 2, 426, (1963).
70. Gray, H.B., Bernal, I. y Billig, E., *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3404, (1962).
71. Gray, H.B. y Billig, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2019, (1963).
72. Griffith, J.S., *Proc. Roy. Soc.*, A235, 23, (1956).
73. Griffith, J.S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1, (1956).
74. Griffith, J.S., *Nature (Londres)*, 180, 36, (1957).
75. Griffith, J.S., *Disc. Faraday Soc.*, 26, 81, (1958).
76. Griffith, J.S., "The theory of transition metal ions", Cambridge Univ. Press, Londres, (1961).
77. Griffith, J.S., Lewis, J. y Wilkinson, G., *Proc. Chem. Soc.*, 3993, (1958).
78. Guha, B.C., *Nature (Londres)*, 197, 1093, (1963).
79. Hanna, M.W., "Quantum Mechanics in Chemistry", W.A. Benjamin, Inc., New York, (1965).
80. Herber, R.H., Comunicación interna de la Universidad de Rutgers, EE.UU. (1966).
81. Herber, R.H., *J. Chem. Ed.*, 42, 180, (1965).
82. Herber, R.H., Kingston, W.R. y Wertheim, G.K., *Inorg. Chem.*, 2, 153, (1963).
83. Hohenemser, C., *Phys. Rev.*, A159, 185, (1965).
- 83b. Holden, A. y Singer, P. "Crystals and Crystal Growing", Doubleday y Co. Ltd. New York, (1960).
84. Hoskings, B., Martin, R.L. y White, A.H., *Nature (Londres)*, 211, 627, (1966).
85. Houben-Weyl, A., "Methoden der organischen Chemie", Georg Thieme, (1959), tomo 9.
86. Hush, N.S., *Disc. Faraday Soc.*, 26, 145, (1958).
87. Ingalls, R., *Tech. Rept. N°2*, Carnegie Institute (1962).
88. Ingalls, R., *Phys. Rev.* A133, 787, (1964).
89. Ingold, C.K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, (1953).
90. Jaccarino, V y Wertheim, G.K., "The Mössbauer Effect", Proc. of the Second International Conference, Saclay 1961, John Wiley and Sons, New York, (1961).

91. Jarrett, H.S., J.Chem.Phys., 27, 1298, (1957).
92. Jech, A., Ansaldo, E. y Abeledo, C.R., 44^a Reunión de la Asociación Física Argentina, Bs.As. (1964).
93. Jezowska Trzebiatowska, B. y Ziulkowski, I., Bull.Acad. Polon.Sci., 12, 503, (1964).
94. Jörgensen, C.K., "The Chelate Series" in Progr.Inorg. Chem., 4, 73, Interscience Publishers, New York, (1962).
95. Jörgensen, C.K., "Absorption Spectra and chemical bonding in complexes", Pergamon Press, Oxford, (1962). (1958).
96. Kaplan, I., "Nuclear Physics", Addison-Wesley, Inc., Reading
97. Kerler, W., Z.Physik, 167, 194, (1962).
98. Kerler, W. y Neuwirth, W., Z.Physik, 167, 176, (1962).
99. Kerler, W., Neuwirth, W. y Fluck, E., Z.Physik, 175, 200, (1963)
100. Kivelson, D. y Sai-Kwing, L., J.Chem.Phys., 41, 1896, (1964).
101. Kistner, O.C. y Sunyar, A.W., Phys.Rev.Letters, 4, 412, (1960).
102. Koch, F.J., J.Chem.Soc., 401, (1949).
103. Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", Nigra S.R.L., Bs.As., (1956).
104. Kolthoff, I.M. y Toren, P.E., J.Am.Chem.Soc., 75, 1197, (1953).
105. König, E. y Madeja, K., J.Am. Chem.Soc., 88, 4528, (1966).
106. König, E. y Madeja, K., Proc.IX International Coordination Chemistry Congress, 133, (1966).
107. Lewis, J., Science Progress, 506, (1959).
108. Lewis, J., Irving, R.G. y Wilkinson, G., J.Inorg.Nucl.Chem., 7, 32, (1958).
109. Lewis, J., Nyholm, R.S. y Rodley, G.A., Nature (Londres), 207, 73, (1965).
110. Lipkin, J.H., Ann..Phys., 9, 332, (1960).
111. Lustig, H., Am.J.Phys., 29, 1, (1961).
112. Malmfors, K.G., Resonant Scattering of gamma rays" en "Beta and gamma ray spectroscopy", ed.R.Siegbahn, North Holland, Amsterdam, (1955).
113. Manoharan, P.T. y Gray, H.B., J.Am.Chem.Soc., 87, 3340, (1965).
114. Manoharan, P.T. y Hamilton, W., Inorg.Chem., 2, 1043, (1963).

115. Margenau, H. y Murphy, G.M., "Las matemáticas de la física y de la química", EPESA, Madrid, (1952).
116. Margulies, S. y Ehrman, J.R., Nucl. Instr. and Methods, 12, 131, (1961).
- 116b. Melissinos, A.C. y Davis, S.P., Phys. Rev., 115, 130, (1959).
117. Millen, D.J. y Watson, D., J. Chem. Soc., 1369, (1957).
118. Mössbauer, R.L., Z. Physik, 151, 124, (1958).
119. Nakamoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", J. Wiley and Sons Inc., New York, (1963).
120. Nakamoto, K., Fujita, J., Condrate, R. y Morimoto, Y., J. Chem. Phys., 39, 423, (1963).
121. Orgel, L.E., "An introduction to transition metal chemistry" Methuen y Co Ltd., Londres, (1960).
- 121b. Orgel, L.E., J. Chem. Phys., 23, 1804, (1955).
122. Owen, J., Proc. Roy. Soc., A227, 183, (1955).
123. Owston, P.G., comunicación particular.
124. Pake, G.E., "Paramagnetic Resonance", W.A. Benjamin Inc., New York, (1963).
125. Palma-Vittorelli, M., Palumbo, M.U., Palumbo, D. y Sgarlata, F., Nuovo Cimento, 3, 718, (1956).
126. Pauling, L., "The nature of the chemical bond", Cornell University Press, Ithaca, (1960).
127. Pauling, P., Robertson, G.B. y Rodley, G.A., Nature (Londres), 207, 73, (1965).
128. Pound, R.V., Benedek, G.B. y Drever, R., Phys. Rev. Letters, 2, 405, (1961).
129. Prather, J.L., "Atomic Energy Levels in Crystals", United States Department of Commerce, (1961).
130. Preston, R.S., Hanna, S.S. y Heberle, J., Phys. Rev. A128, 2207, (1962).
131. Raynor, J.B., Nature, (Londres), 201, 1216, (1964).
132. Sacconi, L., Orioli, P. y Di Vaira, M., J. Am. Chem. Soc. 87, 2059, (1965).
133. Saier, E.L. y Fozefsky, A., Anal. Chem., 26, 1079, (1954).
134. Schiffer, J.P., Parks, P.N. y Heberle, J., Phys. Rev. A133, 1553, (1964).

135. Schrauzer, G.N. y Mayweg, V., J. Am. Chem. Soc., 84, 3221, (1962).
136. Shirley, D.A., Rev. Mod. Phys., 36, 339, (1964).
137. Shirley, D.A., Kaplan, M. y Axel, F., Phys. Rev. 123, 816, (1961).
138. Shulman, R.G. y Sugano, S., J. Chem. Phys., 42, 39, (1965).
139. Sternheimer, R.M. y Foley, H.M., Phys. Rev., 92, 1460, (1953).
140. Stoufer, R.C., Busch, D.H. y Hardley, W.B., J. Am. Chem. Soc., 83, 3732, (1961).
141. Syrkin, Y.K., Uspekhi Khimii, 31, 397, (1962)
142. Tanabe, Y. y Sugano, S., J. Phys. Soc. Japan, 9, 753, (1954)
143. Tischler, M. Seminario Dto. de Física, Fac. Cs. Exactas y Naturales, UBA. (1965).
144. Tosi, L. y Danon, J., Inorg. Chem. 3, 150, (1964)
145. Van der Kerk, G.J., y Klöpping, H.L., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 70, 917 (1951).
146. Van der Kerk, G.J. y Klöpping, H.L., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 71, 1179, (1952).
147. Van der Kerk, G.J., Van Realte, M.H. y Van der Veen, R., Nature, 176, 308, (1955)
148. Van Santen, J.H y Van Vieringen, J.S., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 71, 420, (1952).
149. Van Vleck, J.H., "Electric and Magnetic Susceptibilities" Oxford University Press, Oxford, (1932)
150. Van Woerst, S.D., Proc. IX International Coordination Chemistry Conference (1966).
151. Viste, A. y Gray, H.B., Inorg. Chem, 3, 1113, (1964).
152. Vogel, A.J., "A textbook of practical organic chemistry" Longmans -Green and Co., Londres (1957).
153. Walker, L.R., Wertheim, G.K. y Jaccarino, V., Phys. Rev. Letters, 6, 98, (1961).
154. Watson, R., "Solid State and Molecular Theory Group, Technical Report N°12", Massachusetts Institute of Technology, (1959).
155. Watson, R. y Freeman, A.J., Phys. Rev., 131, 2566, (1963).
156. Weber, G., Z. Phys. Chem., 218, 204, (1961).
157. Weber, G., Z. Phys. Chem., 218, 217, (1961).

- 158. Wertheim, G.K., "Mössbauer effect, Principles and Applications", Academic Press, New York, (1964)
- 159. Wertheim, G.K. y Herber, R., J.Chem.Phys., 36, 2497, (1962)
- 160. Wertheim, G.K. y Wernick, J.H., Phys.Rev. A123, 757, (1961).
- 161. White, A.H., Roper, R., Kokot, E., Waterman, H. y Martin, R.L., Australian J.Chem., 17, 294, (1964).
- 162. Wickman, H.H., comunicación particular.
- 163. Wickman, H.H. y Trozzolo, A.M., Phys.Rev.Letters, 15, 156, (1965); errata, ibid, 16, 612, (1966).
- 164. Wickman, H.H., Trozzolo, A.M., Williams, H.J., Hull, G.W. y Merritt, F.R., Bell Telephone Laboratories, publicación interna, (1966)
- 165. Wolfsberg, M. y Helmholtz, L., J. Chem.Phys., 20, 837, (1952).